T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TNT'NİN DEĞİŞİK ORANLARDA NTO İLE KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

HASAN KUTAY YILDIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. M. KASIM ŞENER

İSTANBUL, 2012

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 00502.STZ.2009-2 numaralı SANTEZ projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca bana bilimsel rehberlik yapan tez danışmanım, değerli hocam Doç. Dr. M. Kasım ŞENER'e;

Yürütücüsü olduğu SANTEZ projesi bünyesinde bana çalışma imkânı sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya;

Bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, açıklayıcı ve aydınlatıcı yorumlarıyla çalışmalarıma büyük katkı sağlayan Prof. Dr. Nuket ÖCAL ve Doç Dr. Çiğdem YOLAÇAN'a;

Deneysel çalışmalarım sırasında SEM analizlerini gerçekleştiren Y. Doç. Dr. Oğuzhan AVCIATA'ya;

ve

Manevi desteğini hep yanı başımda hissettiğim eşim Fatma YILDIZ'a;

Sonsuz teşekkür ederim.

Haziran, 2012

Hasan Kutay YILDIZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xi

ÖZET xii

ABSTRACT xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 3

1.3 Orijinal Katkı 4

BÖLÜM 2

NTO'NUN ÖZELLİKLERİ 5

2.1 Sentez (3-nitro-1,2,4-triazol-5-one) 5

2.2 NTO'nun karakterizasyonu 6

2.2.1 Fiziksel ve Spektral Özellikleri 6

2.2.2 Çözünürlük ve Kristalizasyon 6

2.2.3 Kristal Şekilleri 7

2.2.4 X-Ray analizleri 8

2.2.5 Sayısal Çalışmalar 10

2.2.6 Kromatografik Çalışmalar 10

2.2.7 Ticari Kaynaklar 11
2.3 Toksikolojik Özellikler 11
2.4 NTO Türevleri 12
2.4.1 NTO'nun Amin Tuzları 12
2.4.2 NTO ve NTO Tuzlarının Ötektik Noktaları 13
2.4.3 NTO'nun metal tuzları 14
2.5 NTO'nun Termal Analizi 16
2.5.1 Termal Karakterizasyon 16
2.5.2 DSC, DTA ve TGA 17
2.6 Bozundurma Çalışmaları 18
2.6.1 Bağ Homolizi 18
2.6.2 Nitro-Nitrat düzenlenmesi 20
2.6.3 Triazol halkasının kopması, Moleküller arası yol 20
2.6.4 Diğer yollar hakkında bilgiler 21
BÖLÜM 3
PATLAYICI ÖZELLİKLER 23
3.1 Vakum Kararlılığı ve Uyumluluğu 23
3.2 Tehlike Değerlendirmesi 24
3.2.1 Darbe Duyarlılığı 24
3.2.2 Sürtünme Duyarlılığı 25
3.2.3 Elektrostatik Boşanım Duyarlılığı 26
3.2.4 Termal Duyarlılığı 26
3.2.5 Şok Duyarlılığı 26
3.2.6 Mekanik işleme 27
3.3 Patlayıcı Performansı 27
3.3.1 Patlama Hızı 27
3.3.2 Patlama Basıncı 28
3.3.3 Kritik Çap 29
BÖLÜM 4
ERİTİP DÖKME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN NTO KARIŞIMLARI 30
4.1 Performans ve Karakterizasyon 31
4.2 Uygunluk testi ve diğer faktörler 32

4.3 Küçük ölçekli tehlike değerlendirmesi 33
4.4 Muhimmat tehlike değerlendirmesi 35
4.5 Demilitarizasyon 36
BÖLÜM 5
MATERYAL VE YÖNTEM 37
5.1 Kullanılan Kimyasallar 37
5.2 Kullanılan Cihazlar 37
5.3 İzlenen Yöntem 38
5.3.1 NTO'nun sentezlenmesi 38
5.3.1.1 Spektroskopik veriler 39
5.3.1.2 Partikül Büyüklüğü Analizi 41
5.3.1.3 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile elde edilen veriler 44
5.3.1.4 DSC ile Bozunma Sıcaklığı Tayini 45
5.3.1.5 Saflık Tayini 46
5.3.1.6 Uçucu Madde Tayini 46
5.3.2 Karışımların hazırlanması 47
5.3.3 Darbe hassasiyetinin ölçülmesi 47
5.3.4 4-nitroftalonitril'in duyarsızlık üzerine etkisinin incelenmesi 54
BÖLÜM 6
SONUÇ VE ÖNERİLER 57
KAYNAKLAR 58
ÖZGEÇMİŞ 65

SİMGE LİSTESİ

α	Alfa
Å	Angstrom
υ	Frekans
GPa	Gigapascal
kJ	Kilojoule
A_{max}	Maksimum absorbans
µm	Mikrometre (mikron)
ppm	Milyonda bir
ε	Molar absorbtivite
nm	Nanometre
N	Newton
°C	Santigrat derece

KISALTMA LİSTESİ

AN	Amonyum nitrat
AP	Amonyum perklorat
CE	Kapiler elektroforez
CRT	Kimyasal reaktivite testi
DKIE	Döteryum kinetik izotop etkisi
DMF	N,N-Dimetil Formamit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetrisi
DTA	Diferansiyel termal analiz
HD	Tehlike sınıfı
HPLC	Yüksek performans sıvı kromatografisi
DM	Duyarsız muhimmat
IR	İnfrared
MeOH	Metanol
MS	Kütle Spektrometrisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PBX	Polimer bağlı patlayıcı
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TFA	Trifloroasetik asit
TGA	Termal gravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofuran
TMD	Teorik maksimum yoğunluk
UV	Ultraviyole
VoD	Patlama hızı (Velocity of Detonation)
XRD	X-Işınları kırınımı
DCM	Diklorometan

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. 1 NTO yapısı 2
Şekil 2. 1 NTO'nun termodinamik olarak en kararlı formu ve konjuge bazı 10
Şekil 2. 2 NTO'nun enzimatik yıkılışının ilk adımı 12
Şekil 2. 3 NTO/Amin Tuzları Serisi için Amin Başlangıç Maddeleri 12
Şekil 2. 4 NTO'nun Metal Tuzlarının Sentezi 15
Şekil 2. 5 NTO'nun Metal Tuzlarının Oluşumu [24] 16
Şekil 2. 6 C-NO_2 bağ homoliziyle NTO'nun bozunumu 19
Şekil 2. 7 Oxley et al. tarafından önerilmiş bozunma rotası 19
Şekil 2. 8 NTO'nun bozunmasında muhtemel nitro-nitrit düzenlenmesi 20
Şekil 2. 9 NTO'nun dekompozisyonunda halka kopma mekanizması 21
Şekil 5. 1 NTO'nun sentezi 39
Şekil 5. 2 NTO'nun IR spektrumu 40
Şekil 5. 3 NTO'nun ^{1}H-NMR spektrumu 40
Şekil 5. 4 Yoğunluğa göre tanecik boyutu analizi (NTO 5) 41
Şekil 5. 5 Sayıya göre tanecik boyutu analizi (Numune no: 5) 42
Şekil 5. 6 Yoğunluğa göre tanecik boyutu analizi (NTO 7) 42
Şekil 5. 7 Sayıya göre tanecik boyutu analizi (NTO 7) 43
Şekil 5. 8 Yoğunluğa göre tanecik boyutu analizi (Ultrasonik banyoda kristallendirme) 43
Şekil 5. 9 Sayıya göre tanecik boyutu analizi (Ultrasonik banyoda kristallendirme) 44
Şekil 5. 10 Nano lif yapıda sentezlenen NTO toz numunenin X200 büyütmedeki SEM görüntüsü 44
Şekil 5. 11 Nano lif yapıda sentezlenen NTO toz numunenin X5000 büyütmedeki SEM görüntüsü 45
Şekil 5. 12 Bozunma sıcaklığı analizi 45
Şekil 5. 13 HPLC ile saflık tayini 46

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1 TNT'nin (2,4,6-trinitrotoluen) özellikleri 3
Çizelge 2. 1 NTO'nun Kimyasal Özellikleri 6
Çizelge 2. 2 NTO'nun seçilen bazı solventlerdeki çözünürlüğü 7
Çizelge 2. 3 NTO'nun uygun bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°). 9
Çizelge 2. 4 Başarılı HPLC Metotları 10
Çizelge 2. 5 Amin NTO Tuzlarının Patlayıcı Özellikleri 13
Çizelge 2. 6 NTO'nun Termal Özellikleri 17
Çizelge 3. 1 Vakum kararlılığı test sonuçları 23
Çizelge 3. 2 Darbe Duyarlılığı sonuçları 25
Çizelge 3. 3 BAM Sürtünme Duyarlılığı Testleri 25
Çizelge 3. 4 Elektrostatik duyarsızlık testi 26
Çizelge 3. 5 Termal duyarlılık tutuşma testleri 26
Çizelge 3. 6 Şok Duyarlılığı Test Sonuçları 27
Çizelge 3. 7 Değişik Araştırma Grupları Tarafından Hesaplanmış Patlama Hızları 27
Çizelge 3. 8 Plaka Göçüğü Testlerinden Ölçülmüş ve Hesaplanmış Patlama Basınçları 28
Çizelge 4. 1 NTO içeren eritip-dökme karışımlar 30
Çizelge 4. 2 Amerikan performans sonuçları 31
Çizelge 4. 3 Eritip-dökme GD serisi karışımların performans verileri 32
Çizelge 4. 4 ABD Kimyasal reaktivite test sonuçları 33
Çizelge 4. 5 ABD duyarsızlık testleri 33
Çizelge 4. 6 Güney Afrika eritip-dökme karışımları tehlike verileri 34
Çizelge 5. 1 Hazırlanan patlayıcı karışımında kullanılan malzemelerin yüzde oranları 47
Çizelge 5. 2 BAM darbe hassasiyeti başlangıç noktası belirlenmesi (Numune 1) 48
Çizelge 5. 3 Bruceton Metodu Test sonuçları (Numune 1) 50
Çizelge 5. 4 Bruceton Metodu Hesap Tablosu 50
Çizelge 5. 5 BAM darbe hassasiyeti başlangıç noktası belirlenmesi (Numune 2) 51
Çizelge 5. 6 Bruceton Metodu Test sonuçları (Numune 2) 53
Çizelge 5. 7 Bruceton Metodu Hesap Tablosu 53
Çizelge 5. 8 4-nitroftalonitril ile hazırlanan karışımın oranları 54
Çizelge 5. 9 BAM darbe hassasiyeti başlangıç noktası belirlenmesi (10 kg ağırlık ile) 55
Çizelge 5. 10 Bruceton Metodu Test sonuçları 55
Çizelge 5. 11 Bruceton Metodu Hesap Tablosu 56

ÖZET

TNT'NİN DEĞİŞİK ORANLARDA NTO İLE KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Hasan Kutay YILDIZ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Kasım ŞENER

Eş Danışman: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Enerjitik materyaller (patlayıcılar, sevk yakıtları, işaret ve aydınlatma fişekleri) askeri olduğu kadar sivil amaçlara yönelik olarak da yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde yüksek enerjitik materyallerin çeşitli uygulamalarının kimyası, sentezi, özellikleri ve diğer dikkat çekici vasıfları sayısız olarak literatürde bulunur hale gelmiştir. Geçmişte bilindik patlayıcılar hekzahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX), oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin (HMX) ve 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) silah uygulamalarının tamamında kullanılmışlardır. Darbe ya da şoka maruz kalmalarıyla gemi içinde, hava taşıtları veya cephane trenlerinde patlayıcıların istenmeden ateşlenmesi sonucu meydana gelen yıkıcı patlamalar sebebiyle bu patlayıcılar gözden düşmüşlerdir. Tabiî ki yüksek performans elde edilmesi patlayıcıların araştırma-geliştirmesi aşamasında her zaman birincil gereklilik olmuştur ve en güçlü yüksek patlayıcı arayışı hala devam etmektedir. Öyle görünüyor ki bu arayış hiç bitmeyecektir. Kullanıcıların düşük duyarlılık ve yüksek performans beklentisi var olan materyallerle giderilememiştir ve karışımların üretilme sürecinde maliyetleri kontrol etme ihtiyacı bu hızlı değişimin ayrıca bir temel konusu olmuştur. Bu nedenle modern ağır toplarda, patlayıcıların sahip olmaları gereken hem iyi bir termal kararlılık, darbe ve şoklara karşı duyarsızlık hem de daha iyi bir performans gibi güçlü gereklilikler vardır. Bununla

birlikte bu gereklilikler az çok ortak şekilde seçilmelidir. İyi termal kararlılığa ve darbeye karşı duyarsızlığa sahip patlayıcılar aksine daha zayıf performans sergilerler. Bu nedenle yeni patlayıcıların sentezlenmesinde en önde gelen konu bulunacak molekülün hem iyi bir enerji kapasitesine sahip olması hem de optimal düzeyde güvenilirliği (düşük darbe ve şok duyarlılığı) sağlaması günümüz kullanımında aranan özelliklerdir [1]. Bu ihtiyaçlara cevap olarak dünya genelinde "Duyarsız Mühimmatlar" (DM) üzerinde programlar geliştirilmekte ve bu yönde politikalar oluşturulmaktadır. Duyarsız patlayıcıların geliştirilmesinde birkaç yaklaşım bulunmaktadır ancak içlerinde en çok göze çarpanı düşük duyarlılıktaki patlayıcıların kullanımıdır ve performans kaybı da söz konusu değildir. DM'ye uygun patlayıcı karışımlarının elde edilmesinde iki yol mevcuttur. Bunlar duyarlı içeriğin esasen az duyarlı olan materyal ile yer değişimi; diğeri ise enerjitik bileşenin fiziksel ve kimyasal olarak izole edilmesini sağlayan ve çevresel etkileri absorbe eden dayanıklı, plastik benzeri polimerik matriks kullanımıdır [2].

NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-one) duyarlılığı az olmakla birlikte kısmen güçlü bir patlayıcıdır. Özellikle eriyip dökülen karışımlar DM gereksinimlerini karşılayan uygulanabilir seçenekler sunarlar. NTO'nun özellikleri, eriyip dökülebilen TNT ile olan karışımları ve duyarsızlığının test edilmesi bu çalışmanın temel odak noktasını oluşturmaktadır. Önerilen çalışmamızda Makine Kimya Enstitüsü Kurumu (MKEK) tarafından imal edilen TNT'nin duyarsızlaştırılması, NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-on) ile karışımlar hazırlanmak suretiyle yapılacaktır. Ön denemeler laboratuar ölçeğinde olup, daha sonra sanayi uygulamasına uyarlanacaktır.

Anahtar Kelimeler: Enerjitik materyaller, Duyarsız Muhimmatlar, 2,4,6-trinitrotoluen, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, Kararlılık ve Performans

ABSTRACT

PREPERATION AND ASSESMENT OF DIFFERENT MIXTURES OF TNT WITH NTO

Hasan Kutay YILDIZ

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. M. Kasım ŞENER

Co-Advisor: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Energetic materials (explosives, propellants and pyrotechnics) are used extensively for Civil as well as Military Applications. Today the variety and number of high energy materials for various applications have become innumerable of which chemistry, Synthesis, properties and other salient features are available in the literature. In the past, common explosives hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) and 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) were considered adequate for all weapon applications. Because of many catastrophic explosions resulting from unintentional initiation of munition by either impact or shock, aboard ships, aircraft carriers, and munition trains, these explosives have become less attractive. Of course, higher performance has always been a prime requirement in the field of research and development of explosives and the quest for the most powerful high explosives still continues and this search seems to be never ending. The demand from the user for increased performance with reduced or low vulnerability could not be met with existing materials, and the need to control costs ensured that the processes for producing compositions were also subject to rapid change. Thus, in modern ordnance there are strong requirements for explosives having both good thermal stability, impact and shock insensitivity and better performance.

However, these requirements are somewhat mutually exclusive. The explosives having good thermal stability and impact insensitivity usually exhibit poorer explosive performance and vice versa. Therefore, the foremost objective at the stage of synthesis of new explosives consists of finding the molecule having both a good energy capability and optimal safety (reduced vulnerability, shock and impact insensitivity) to those in current use [1]. In response to such accidents, programs have been established world wide to develop Insensitive Munition (IM) which respond less violently to accidental environmental stimuli, and policies have been instituted to adopt such weapons into service. There are several different approach to the developement of insensitive munitions, but prominent among them is the use of explosive fillings with reduced sensitivity, but in which performance is not compromised. Two avenues by which to approach IM-compliant explosive compositions are the substitution of sensitive ingredients with intrinsacally less insensitive materials, and the use of tough, rubbery polymeric matrix to absorb environmental abuse and to provide physical and chemical isolation of the energetic components [2].

NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-one) is an insensitive but relatively powerful explosive which shows promise for application in either approach to IM-compliant formulations. In particular melt-cast based compositions may provide viable IM-compliant options. This report focuses on the properties of NTO and its application in melt cast TNT-based explosives and testing of its sensitiveness. In this proposed study, an insensitivity of TNT which is produced by MKEK will be done by means of the mixture of TNT with NTO (3-nitro-1,2,4-triazole-5-one). Pilot experiments are on the scale of laboratory and then industrial applications will be studied.

Key words: Energetic Materials, Insensitive Munitions, , 2,4,6-trinitrotoluene, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, Stability and Performance

BÖLÜM 1

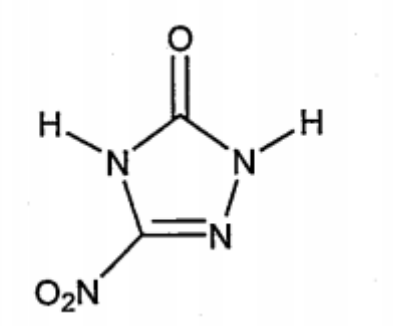
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünyadaki bütün savunma kuvvetleri Duyarsız Mühimmatlara (DM) adapte olmaktadırlar. Kazara gerçekleşen uyarıcılara karşı patlayıcıların vereceği yanıt minimize edilip personel ve sınırlı kaynakların yaşam süresi artırılmış olur. Ayrıca DM uygulamalarının depolama ve taşınma üzerinde önemli bir ekonomik ve lojistik etkisi vardır. Duyarsız mühimmatlar güvenilir bir şekilde performans sergilerler, kullanıma hazır bulunurlar ve ihtiyaç duyulan operasyonel gerekliliklere sahiptirler ancak bunun için beklenmedik tehlikelere vereceği yanıtın şiddeti kabul edilebilir bir seviyede sınırlandırılmıştır. DM gerekliliklerini karşılayan formülasyonları elde etmek için iki tip genel yaklaşım mevcuttur [3]. Polimer bağlı patlayıcıların (PBX) kullanımı bunlardan biridir. Enerjitik (duyarlı) bileşen plastiğe benzer bir matriks içerisine dağıtılır. İkinci yaklaşım ise 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB) gibi doğal olarak duyarsız bir içeriğin kullanılmasıdır ki böyle moleküllerde intramoleküler ve intermoleküler hidrojen bağları sayesinde kararlılık oldukça fazladır.

Diğer bir kendinden duyarsız enerjitik materyal ise 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO)'dur. NTO pek çok isimle anılır: 5-oxy-3-nitro-1,2,4-triazol (ONTA), 5-nitro-2,4-dihidro-*3H*-1,2,4-triazol-3-one bunlardan bazılarıdır ve aşağıdaki gibi bir yapıya sahiptir (Şekil 1). Manchot ve Noll NTO'yu ilk kez 1905 yılında 1,2,4-triazol-5-on'un nitrolanması şeklinde sentezlemelerine rağmen yapıyı doğru şekilde tayin edememişlerdir. NTO'nun patlayıcı karakteristiği üzerine yoğun ilgi 1980'lerin ortalarında artmıştır [3].

NTO, TATB'den daha gelişmiş bir performansa, siklotrimetilen trinitramin (RDX)'den daha az tehlike duyarlılığına sahiptir. Öyle ki bu maddeler duyarsızlık ve enerjitik özellikler bakımından ölçü olarak alınmaktadır.



Şekil 1.1 NTO yapısı

Duyarsız muhimmatlar az duyarlı patlayıcı formülasyonlarının kullanımını gerektirir. NTO hem duyarsızlık hem de yüksek enerjili olma gibi özelliklere sahip bulunmaktadır. Hafif grimsi beyaz renkli, katı kristal tanecikli, 270 °C'den 278 °C'e kadar bozunma gösteren ve düşük, kararlı bir erime noktasına sahip olmayan bir malzemedir. Düşük maliyetli iki bileşenden (formik asit ve semikarbazid) kolayca sentezlenir. Bu iki bileşik öncelikle 1,2,4-triazol-5-on (TO) ara ürününü oluştururlar. Daha sonra %70'lik nitrik asitle 50-60 °C arasında TO'nun nitrolaması yapılarak NTO elde edilir. Verimler her iki adımda da %80-90 seviyesinde olumludur. NTO'nun performans özellikleri olumdur. 1.85 g/cm^3 yoğunlunda patlama hızı 8200 m/sn'dir. Darbe duyarlılığı 2.5 kg'lık ağırlık kullanıldığında 291 cm olarak elde edilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı NTO duyarsız kompozit patlayıcıların meydana getirilmesinde çekici bir aday olarak belirmektedir.

Genel amaçlı bombalara olan yüksek talep ve bunların büyük miktarlı olmaları eritip dökme sistemlerine yükleme yöntemi olarak daha fazla ihtiyaç duyulmasına yol açmıştır. Bu nedenle katı partiküllü NTO'yu işlemek için uygun bir eritip dökülebilen bağlayıcıya ihtiyaç vardır. TNT termal kararlılığa, düşük erime noktasına ve birçok uygulamada oldukça uzun bir geçmişe sahip olduğundan eritip dökülebilen bağlayıcı olarak en uygun materyaldir. TNT ve NTO bir araya getirilerek TNTO olarak tasarlanmıştır. Isıtıldığında bulamaç haline gelen böylece savaş başlıklarına dökülebilen bir karışımdır. Alüminyum ve duyarsızlaştırıcı wax gibi katkı maddeleri istenen duyarsızlık ve enerji seviyesini elde etmek için katılabilir.

TNTO IV'ün başlangıç noktası olarak kullanıldığı iki adet yeniden formülasyon girişimi olmuştur. İlk denemede düşük erime noktalı D2 wax ve nitroselüloz yüzey aktif maddesinin yer değiştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmanın ürünü oldukça duyarsız ancak zayıf performanslı bir patlayıcı olan AFX-644 Mod 0 olmuştur. Bu formülasyonun performans parametreleri ikinci formülasyon girişiminde enerjitik içeriğin yüzdesinin mümkün olduğunca artırılmasının yanında duyarsızlık testlerinden geçmeye devam etmesiyle geliştirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

TNT yüksek patlayıcılar içinde 1. Dünya Savaşı öncesinden günümüze kadar geniş ölçüde kullanım alanı bulmuş olan pek çok avantaja sahip bir malzemedir. Düşük üretim maliyeti ve hammaddelerinin ucuz olması, darbe ve sürtünmeye karşı kısmen daha az duyarlı oluşu ve yüksek bir patlama gücüne sahip olması bazı avantajları arasında yer almaktadır. Bunun yanında iyi bir kimyasal ve termal kararlılığa sahip olması, diğer patlayıcılarla iyi uyum sağlaması, dökme yöntemi için erime noktasının düşük olması ve toksisite açısından ölçülü olması gibi özelliklere de sahiptir [3].

TNT patlayıcılar arasında açık arayla en önemli olanıdır. Ticari patlayıcılarda geniş ölçüde kullanılır, üretimi ve kullanımı nitrogliserin ve pikrik asitten daha güvenlidir. Ticari olarak kullanılan TNT düşük kaliteli olabilir ancak askeri ölçekte çok saf halde kullanılır [3].

Çizelge 1.1 TNT'nin (2,4,6-trinitrotoluen) özellikleri

Özellikler	**Patlayıcı Madde**
Renk	Soluk sarı kristal
Molekül ağırlığı	227.1
Erime sıcaklığı/ °C	80.8
Termal tutuşma sıcaklığı	300
Kristal yoğunluğu (20 °C'de)/ gcm^{-3}	1.654
Oluşum enerjisi/ $kJ\ kg^{-1}$	−184.8
Oluşum entalpisi/ $kJ\ kg^{-1}$	−261.5

TNT muhimmatlara preslemeyle olduğu gibi dökme yöntemiyle de yüklenebilir. Tek başına ya da çeşitli karışımlar halinde (örneğin; amonyum nitrat ile amatol, alüminyum tozu ile tritonal, RDX ile siklonit ve kompozisyon B gibi) kullanılabilir [3].

En önemli dezavantajlarından birisi dinitrotoluen ve trinitrotoluen izomerlerinin eksudasyonudur (gaz halinde dışarı sızması). Bu maddelerin az bir miktarı dahi eksudasyona neden olabilir. Bu, roket ve mermi gibi muhimmatların saklanması sırasında özellikle yaz aylarında sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Eksudasyonun sebep olduğu temel dezavantaj erken bir patlamaya yol açacak çatlak ve oyukların oluşması ve yoğunluğun düşmesidir. Füzenin vida kısımlarına göç eden izomerler "alev kanalları" oluşumuna neden olurlar. Bu alev kanalları patlayıcıyı kazara ateşleyebilir. Eğer göç eden izomerler patlayıcı füzeye nüfuz ederlerse muhimmatın bileşenlerinin arızalanmasına neden olabilir [3].

Önerilen çalışmamızda TNT'nin bahsedilen avantaj ve dezavantajlarıyla birlikte düşünüldüğünde daha etkin ve güvenilir bir patlayıcı elde etmenin literatüre geçmiş yolları ve uygulanabilirliğinin laboratuar ölçekli olarak test edilmesi incelenecektir.

1.3 Orijinal Katkı

Duyarsız TNT üretimi ülkemizde gerçekleştirilmemektedir. Ancak birçok uygulamada aynı performansa sahip farklı patlayıcılar kullanılmakta olup büyük bir kısmı yurt dışından tedarik edilmektedir. Duyarsız TNT üretiminin gerçekleşmesi ile hammaddelerinin en önemli kalemi olan TNT, MKE Kurumu tarafından üretildiğinden dolayı özellikle diğer tip patlayıcılarda olduğu gibi yurt dışı bağımlılık önemli ölçüde ortadan kaldırılacaktır. Savunma alanında oluşabilecek muhtemel taleplere yurtdışı bağımlılığımız önemli ölçüde azaltılmış biçimde karşılık verilebilecektir.

BÖLÜM 2

NTO'NUN ÖZELLİKLERİ

2.1 Sentez (3-nitro-1,2,4-triazol-5-one)

Günümüzde NTO'nun sentezi için kullanılan sentetik yöntem bu zamana kadar birçok çalışma yapılmasına rağmen 1960'larda Rus araştırmacılar tarafından rapor edilenden çok farklı değildir [4, 5]. Sentetik yöntem pahalı olmayan başlangıç maddeleriyle gerçekleşen iki basit reaksiyondan oluşmaktadır ve yüksek verimle NTO sentezlenmektedir. Bu iki reaksiyon birleşik hale getirilerek (one-pot) bir ara ürün olan triazolone (TO)'un ayrıştırılması işlemine gerek kalmaz.

Avustralyalı araştırmacılar bu yöntem üzerine yoğunlaşmışlar ve semikarbazid hidroklorürün formik asitle reaksiyonunu takip eden asit karışımıyla nitrolama işlemini birleştirmişlerdir [4]. Formik asit (%88, 34.5 mL, 0.8 mol) oda sıcaklığında katı semikarbazid hidroklorüre (33.45 g, 0.3 mol) ilave edilir ve elde edilen karışım 65°C'ye ısıtılır ve ara ürünün meydana gelmesi için karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Dumanlı nitrik asit (100 mL) ve %98'lik sülfürik asit (20 mL) karışımı ilave edilir ve sıcaklık 1,5-2 saat boyunca 65°C' de tutulur. Karışım soğutulur ve süzülür ve elde edilen katı madde soğuk su ile yıkanır. Sıcak sudan kristallendirme ile istenen ürün NTO beyaz katı kristaller halinde %77 verimle elde edilir. Nitrolama yönteminin ve reaksiyon sıcaklığının değiştiği diğer sentetik yöntemler de denenmiştir ancak bu yöntem optimum verimi sağlamakta ve daha büyük ölçekli reaksiyonlara uygulanabilmektedir.

2.2 NTO'nun karakterizasyonu

2.2.1 Fiziksel ve Spektral Özellikleri

NTO'nun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 1 NTO'nun kimyasal özellikleri

Empirik Formülü	$C_2H_2N_4O_3$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	130
Erime Noktası (°C)	273 (dekompozisyon) [4]
Oksijen Dengesi (%) *	-24.60 [27]
Kristal Yoğunluğu (g/cm^3)	1.911 [26] ,1.93 [5,19]
Asidite (pKa)	3,76 [7], 0.1M çözeltide 2.35 [64]
NMR spektrumu (ppm) ^1H NMR ^{13}C NMR ^{15}N NMR	13.5 (H-N komşu NO_2) ve 12.8 (*d6*-DMSO) [66] 154.4 (C=O) ve 148.0 (C-NO_2) (*d6*-DMSO) [5 , 7] -34.5 (N-H), -112.9 (N-H), -205.4, -207.4 ve -243.9 [68]
IR Spektrumu (cm^{-1})	3212 (NH), 1714 (C=O) ve 1547 (NO_2) [26]
Yakın IR spektrumu (cm^{-1})	6250 ve 4550 [65]
Raman IR Spektrumu (cm^{-1})	1361 ve 1329 [67]
UV Spektrumu	A_{max}:315nm, Ɛ:4830 $mol^{-1}.cm^{-1}$ [7]

* Molekülün bünyesindeki karbon, hidrojen, sülfür ve metali oksitleyebilmesi için ihtiyaç duyduğu oksijenden daha azını içeriyor ise oksijen dengesi negatif olmaktadır.

Teorik IR ölçümler ile NTO'nun deneysel sonuçları arasında iyi bir uyum görülmektedir. NH gruplarıyla karbonil ve nitro grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları nedeniyle mavi alana kayma görülmüştür [6].

2.2.2 Çözünürlük ve Kristalizasyon

NTO; su, aseton, asetonitril, dioksan, NMP, DMF, TFA ve DMSO'da çözünürken; etil asetat, dietil eter, kloroform ve toluende sınırlı olarak çözünmekte ve diklorometanda hiç çözünmemektedir (Çizelge 2.2) [4,7].

Çizelge 2. 2 NTO'nun seçilen bazı solventlerdeki çözünürlüğü

Solvent	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g/100 mL solvent)
Su	4.85 18.95 43.3 100	0.72 1.28 2.6 ~10
Aseton	18.95	1.68
Etil Asetat	18.95	0.28
Diklorometan	18.95	<0.02

NTO sudan yeniden kristallendirilme yöntemiyle büyük, sivri, çubuk şeklinde kristaller halinde yığılmaktadır. Bu durum, ters kristal büyüklüğü ve şekline sahip patlayıcı formülasyonlarının kullanım zorlukları ve formülasyonların yüksek derecede viskoz ve akışının zor olması gibi problemleri doğurmaktadır. Bununla beraber DMSO'dan çöktürme işlemi daha uygun kristal şekilleri vermektedir. NTO'nun sıcak DMSO'da çözülmesinin ardından 0,70 mm.' den daha küçük bir injektör yardımıyla DCM' a ilavesiyle yüzey alanı 5.7 m^2/cm^3 olan farklı partiküller oluşur [8].

Küresel NTO moleküler ağırlığı düşük metanol ve etanol gibi alkollerden ham NTO' nun yeniden kristallendirilmesi işlemiyle elde edilebilir. Bu teknik 1-5 karbon atomlu alkollerde 40°C ile kullanılan alkolün kaynama noktasına yakın bir sıcaklık arasında NTO'nun çözülmesini gerektirmektedir. Dakikada 6 ila 20°C soğutularak +5 ile -10 °C arasına kadar getirilir ve çözelti karıştırılarak küresel kristaller elde edilir.

2.2.3 Kristal Şekilleri

NTO'nun iki farklı polimorf halinde bulunduğu bilinmektedir [9]. En bilineni ve daha kararlı olanı α-NTO'dur. Çeşitli solventlerdeki (örneğin: su) sıcak NTO çözeltisinin yavaşça soğutulması ve ardından dondurulması ile elde edilir. Kristaller uzun iğneli olarak belirir ve kristal eksenini dik olarak kestiklerinde kırılabilmelerinin yanında

kırılmadan bükülebilme gibi küçük organik moleküllerde pek görülmeyen bir özelliğe sahiptir.

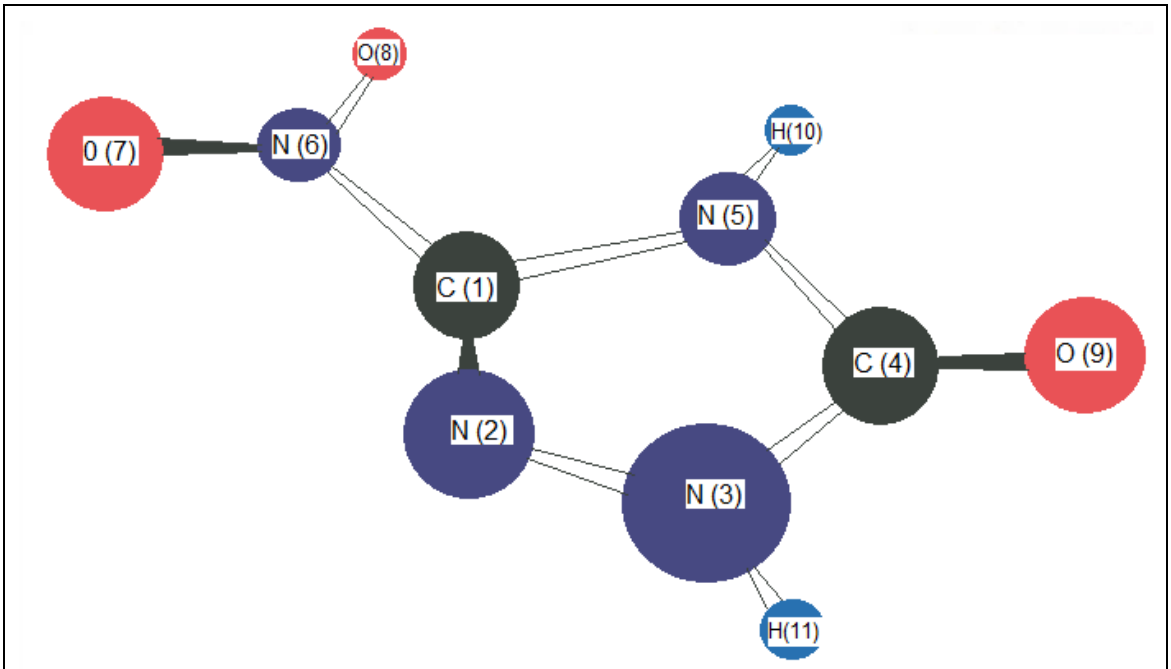
β-NTO ise metanol ya da etanol/DCM solvent sisteminden yeniden kristallendirme ile elde edilir ancak oluşumunun altıncı ayında bozunma görülür bazı kaynaklara göre ise alfa formuna dönüştüğü iddia edilir. β-polimorf kristaller NTO'nun sıcak sulu çözeltisinin soğutulması ile elde edilebilirler ancak duyarlılık testleri için yetecek kadar elde edilememiştir.

İki formu birbirinden ayırmak için birçok analitik yöntem geliştirilmiştir. IR spektrumundaki 500 ila 1800 cm^{-1} üzerindeki alan iki formu birbirinden ayırır. XRD'de farklı kırınım örgüsü ve kristal parametreleri elde edilir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çoklu kristal yığınları birbirinden farklandırılmıştır.

2.2.4 X-Ray analizleri

X-ray kristallografisi ve teorik çalışmalar NTO'nun bağ açıları ve bağ uzunlukları hakkında bilgiler sağlamaktadır. Çizelge 3'te kuantum mekanik hesaplamaları ile elde edilen teorik bağ açıları ve bağ uzunlukları listelenmiş ve Chem 3D programında bu değerler kullanılarak NTO'nun 3-boyutlu yapısı ortaya çıkarılmıştır. Deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir [9].

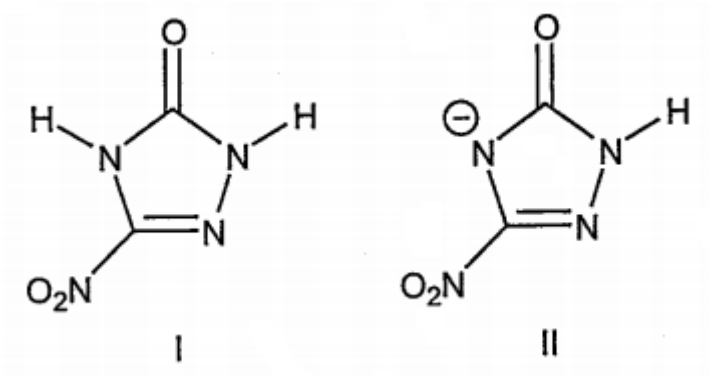
Çizelge 2. 3 NTO'nun uygun bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).



Bağ Uzunlukları					
C(1)-N(2)	1.246	C(1)-N(5)	1.364	C(1)-N(6)	1.419
N(2)-N(3)	1.400	N(3) -C(4)	1.385	N(3)-H(11)	0.994
C(4)-N(5)	1.392	C(4) -0(9)	1.204	N(5)-H(10)	0.996
N(6)-O(7)	1.230	N(6) -O(8)	1.251		
Bağ Açıları					
N(2)-C(1)-N(5)	114.3	N(2)-C(1)-N(6)	124.9	N(5)-C(1)-N(6)	120.8
C(1)-N(2)-N(3)	103.2	N(2)-N(3)-C(4)	112.9	N(2)-N(3)-H(11)	119.8
C(4)-N(3)-H(11)	127.3	N(3)-C(4)-N(5)	101.6	N(3)-C(4)-O(9)	129.1
N(5)-C(4)-O(9)	129.3	C(1)-N(5)-C(4)	108.0	C(1)-N(5)-H(10)	125.4
C(4)-N(5)-H(10)	126.6	C(1)-N(6)-O(7)	118.1	C(1)-N(6)-O(8)	114.5
O(7)-N(6)-O(8)	127.4				

2.2.5 Sayısal Çalışmalar

Teorik molekül orbital çalışmalarında elektron çekici keton ve nitro gruplarının kararlılık etkisine dayanılarak tahmin edilmiş NTO'nun en kararlı tautomerlerinin ve konjuge bazlarının sırasıyla (I) ve (II) (Şekil 2.1) olduğu belirtilmiştir [10].



Şekil 2. 1 NTO'nun termodinamik olarak en kararlı formu ve konjuge bazı

2.2.6 Kromatografik Çalışmalar

NTO'yu başlangıç maddesi triazolon, halkalı aminler [11] ve diğer enerjitiklerden (HMX, RDX, tetril, PETN, TNT ve ilgili aromatikler) [12] ayırmak için kullanılan kromatografik prosedürler birçok araştırmacı tarafından geliştirilmiştir. Yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ve kapiler elektroforez (CE) alıkonma süresi 40 dakika olmasına rağmen genellikle 15 dakikalık bir yürütme periyodu içerisinde farklı karışımları ayırmak için uygundur. Fransız araştırmacılar HPLC ve CE'yi önceden hazırlanmış toprak örneklerinde NTO'nun tayin edilmesinde başarılı bir şekilde kullanmışlar ve NTO'nun doğada biyolojik olarak degredasyonunun izlenmesi ve tespit edilmesi işlemlerine bu tekniklerin uygulanmasında öncülük etmişlerdir [11].

Çizelge 2. 4 Başarılı HPLC metotları

	NTO/TO	Patlayıcı Karışımı	Amin Karışımı
Solventler	MeOH 18%, THF 2%, TFA 80% (Tampon pH 6.7)	MeOH 45%, THF 5%, H_2O 50% (Tampon pH 2)	TFA, Asetonitril, TFA
Akış Hızı (mL/dak)	1	1,5	1
Dedectör Dalga Boyu (nm)	220	220	220

2.2.7 Ticari Kaynaklar

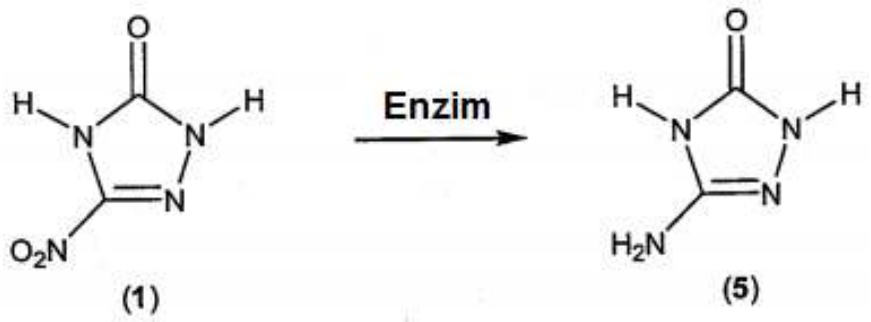
Dört sınıf NTO değişik partikül boyutunda Fransa'daki SNPE tesisinde üretilmektedir. Yeniden kristallendirilen NTO'nun elekten geçirilmesiyle partikül boyutu sırasıyla 450 µm ve 320 µm olan sınıf I ve sınıf II elde edilir. Sınıf III ve sınıf IV; sınıf I ve sınıf II'nin öğütme ve elekten geçirilmesiyle elde edilir. Sınıf III'ün partikül boyu 68 µm ve sınıf IV'ün 17 µm'dir. Üretimin yılda 25 000 kg'a çıkarılması beklenmektedir.

1990 yılında ABD'de yayınlanan bir makalede ABD'de yalnızca bir tane NTO üretim tesisi olduğu bildirilmiştir. Bu tesiste yetersiz ölçekte deneysel olarak NTO tabanlı PBX üretiminin yanı sıra Mk 82 ve 84 bombaları üretilmiştir. Olin ve Ensign-Bickford ortaklığı yılda yarım milyon ton üretim kapasitesine erişmiş ancak yılda 2,7 milyon kilogramlık üretim yapacak bir tesis kurmayı planlamışlardır. Batı Almanya'da Dynamit Nobel aynı tarihlerde yaklaşık yarım milyon kilogram NTO üretimi yapmaktaydı.

Dyno Defence Product isimli Norveç şirketi üretim tesislerini yakın zamanda piyasa ihtiyaçlarını karşılayacak hale getirmişlerdir. Şu anda ayda 1000 kg/ 150 seri üretim yapmaktadırlar. Bu tesiste iki sınıf üretim yapılmaktadır: Yeniden kristallendirme ile üretilen Sınıf 1'in partikül büyüklüğü 300 µm; hava jeti ile öğütme şeklinde üretilen Sınıf 2 ise 8 µm partikül büyüklüğüne sahiptir.

2.3 Toksikolojik Özellikler

Fareler ve tavşanlar üzerinde yapılan in vivo çalışmalarda NTO ve onun öncülü TO'nun toksik özellikte olmadığı görülmüştür [11,13]. NTO'nun LD_{50} değeri ağızdan emme şeklinde alındığında farelerde 5g/ kg seviyesindedir, tavşanlarda ise deriden uygulama hafif tahriş edici olmaktadır. İlk mikrobiyolojik degredasyon çalışmaları NTO'nun enzimatik yıkılmasının ilk adımının nitro grubunun (1) amine (5) indirgenmesi olduğunu göstermektedir [11] (Şekil 2.2).



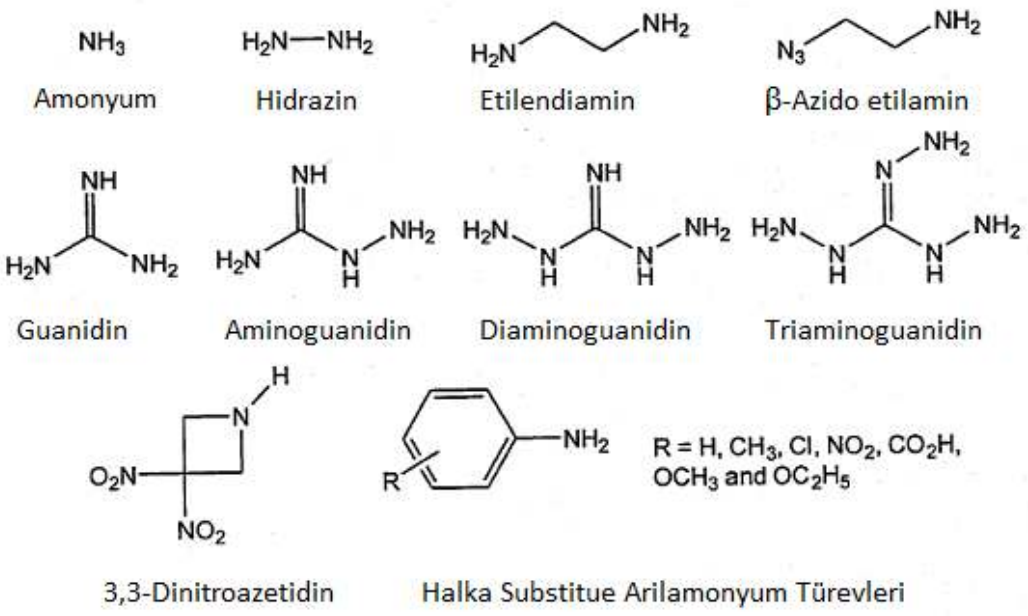
Şekil 2. 2 NTO'nun enzimatik yıkılışının ilk adımı

2.4 NTO Türevleri

2.4.1 NTO'nun Amin Tuzları

Gelişmiş sevk maddelerinde NTO'nun gaz üretme yeteneğini kullanabilmek için NTO'nun amin tuzları sentezlenmektedir. Amerika [14], Çin [15], Tayvan [16], Hindistan [17] ve Rusya'daki [18] araştırmacılar iyi karakterize edilmiş türevlerle sentetik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir.

Amin tuzlarının sentezi genellikle NTO'nun suyla veya metanolle olan çözeltilerinde aminin karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Ürün filtrasyon veya vakum altında solventin uzaklaştırılmasıyla elde edilir. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi aminden 25 adet tuz sentezlenmiştir.



Şekil 2. 3 NTO/Amin tuzları serisi için amin başlangıç maddeleri

Patlayıcı performansı hakkında ufak analizler bildirilmiştir ancak NTO/amin tuzları darbe hassasiyeti konusunda RDX'ten daha az duyarlıdır, hatta bir çoğu darbe testi aparatlarının üst limitlerini aşmaktadır. Elektrostatik kıvılcım testine göre de tuzlar duyarsızdır.

Çizelge 2. 5 Amin NTO tuzlarının patlayıcı özellikleri

Test Materyali	Başlangıç Amini	Tutuşma sıcaklığı (°C)	Kıvılcım testi (J) (US)
RDX	-	215	0.2
NTO	-	265.2	0.91
ENTO	Etilendiamin	236.5	> 1.0
DNAZ-NTO	3,3-Dinitroazetidin	-	0.6
ANTO	Amonyak	-	> 1.0
HNTO	Hidrazin	-	> 1.0
GuNTO	Guanidin	-	> 1.0
AGNTO	Aminoguanidin	-	> 1.0
DAGNTO	Diaminoguanidin	-	> 1.0
TAGNTO	Triaminoguanidin	-	> 1.0

2.4.2 NTO ve NTO Tuzlarının Ötektik Noktaları

Los Alamos laboratuarı çalışanları NTO'nun amanyum ve etilendiamin tuzlarının ön denemelerini tamamlamışlardır [19]. Bu çalışma 5-nitrotetrazol'ün amonyum ve etilendiamin tuzları ile amonyum nitratın eritip dökülebilen patlayıcı ötektiği üzerine yapılmış daha önceki çalışmalarla parelellik arz etmektedir. İlgili NTO tuzları 100 °C altında eriyen AN ile ötektik oluşturduğu tespit edilmiştir.

Çinli araştırmacılar 85/15 amonyum nitrat/ potasyum nitrat (AK) karışımı ve etilendiamin dinitrat (EDD) veya 1,6-hekzametilendiamin dinitrat (HDD) ile birlikte küçük miktarda NTO içeren ötektik karışımlar bildirmişlerdir [20]. Ötektik karışımlar

AK/EDD/NTO 69.97/26.09/3.94 ve AK/HDD/NTO 37.55/55.51/6.94 şeklinde ve ötektik erime noktaları sırasıyla 103.5 °C ve 64.6 °C'dir.

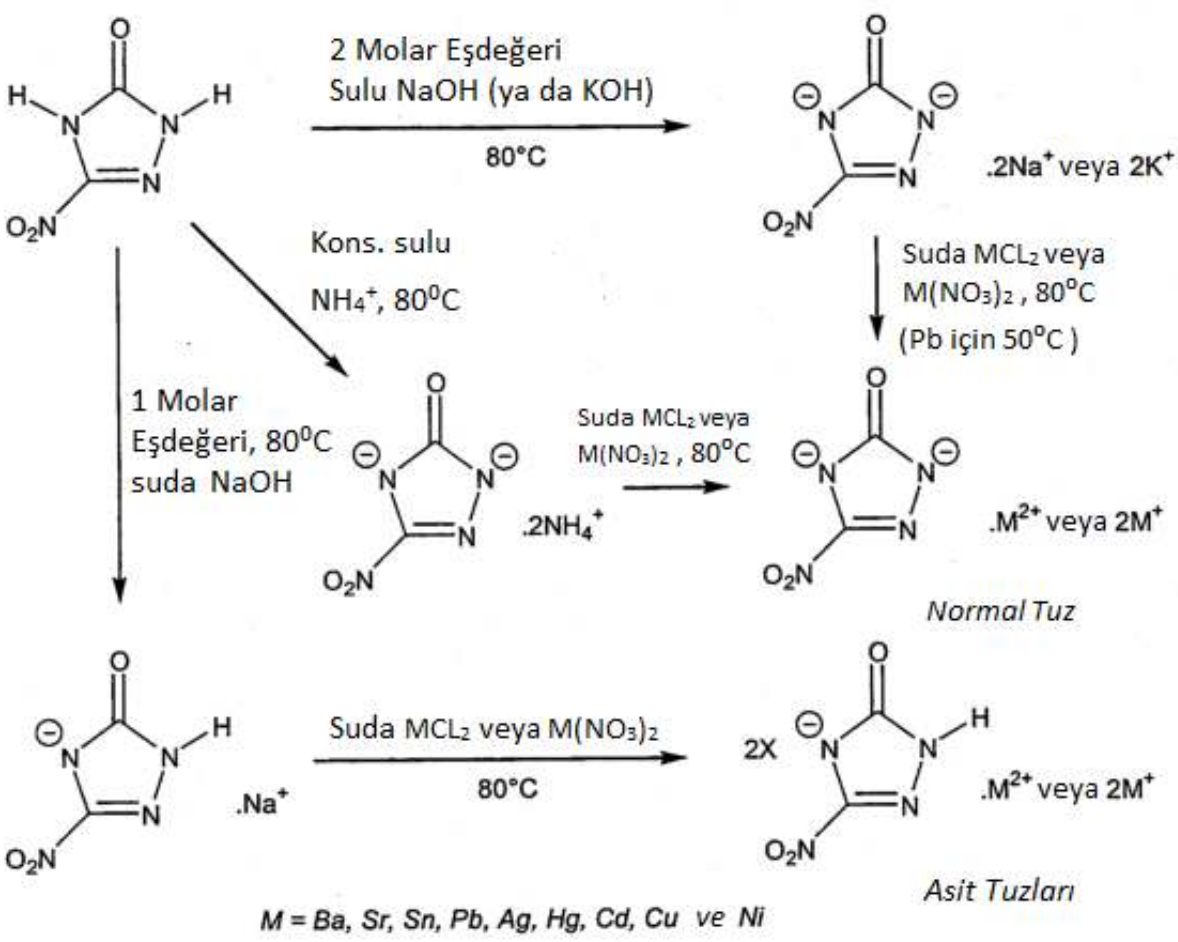
Ötektik karışımların patlayıcı karakteristikleri ve performansları hakkında herhangi bir yayın yoktur.

2.4.3 NTO'nun metal tuzları

Gerek sevk sistemlerinde enerjitik yanma katalizörü olarak gerekse primer ve sekonder patlayıcılarda kullanılmaları konusunda bu bileşenlerin nasıl bir potensiyel taşıdıkları üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir [18, 19, 21, 22, 23].

Redman ve Spear primer patlayıcı olarak potansiyellerini değerlendirmek üzere NTO'nun on beş adet metal tuzunu sentezlemiştir [23]. Tuzlar sodyum, potasyum, gümüş, kurşun, civa, baryum, kadmiyum, stronsiyum, bakır, nikel ve kalay içermekte ve birçoğunun asit türevleri sentezlenmiştir. Sodyum ve potasyum tuzlarının sentezi NTO'nun sulu metal hidroksit çözeltisiyle nötralizasyonu sonucu sağlanmıştır. Baryum, stronsiyum, kalay ve kurşun tuzları sodyum tuzundan hazırlanmış, gümüş, civa, kadmiyum, bakır ve nikel tuzları ise amonyum türevlerinden meydana getirilmiştir (Şema 3).

Bu tuzların tehlike değerlendirmesi alevlenme ve yayılma testleri ile olduğu kadar top ve disk testleri, *Rotter impact* ve termal duyarlılık testleri ile yapılmıştır. Sonuçlar tuzların duyarlı sekonder patlayıcılar gibi davrandığını ve primer patlayıcı olarak kullanılmalarının da uygun olmadıklarını göstermiştir. Kurşun azid ve kurşun stifnat için sırasıyla 15 ve 12 cm olan maksimum düşme yüksekliğinde bütün tuzlar top ve disk testleri için herhangi bir yanıt vermemiştir. Sadece gümüş tuzu *Rotter impact* aparatında test edilmiş F of I değeri 130 olarak ölçülmüştür (RDX için 80'dir). Bunlar F of I değeri sırasıyla 30 ve 20 olan temel primer patlayıcılardan kurşun azid ve kurşun stifnat ile kıyaslanabilir değerlerdir.



Şekil 2. 4 NTO'nun metal tuzlarının sentezi

Daha önce Redman ve Spear tarafından sentezlenen de dâhil olmak üzere Tonglai et al. tarafından 25 adet metal tuzu sentezi direk olarak NTO ve NTO tuzlarının daha ileri reaksiyonlarından sentezlenmiştir [24]. 'S bloğu' metal tuzları NTO'nun alkali metal hidroksitleri veya bazik metal karbonatlarla sentezi ile reaksionundan sentezlenmiştir. Geçiş metal tuzları metal karbonat veya sülfat ile NTO'nun lityum veya sodyum tuzlarından (LiNTO veya NaNTO) veya başlıca NTO ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. Az bulunan metal tuzları LiNTO'nun metal nitrat ile reaksionundan, kurşun tuzları ise NaNTO'nun kurşun nitrat ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. (Şekil 2.5).

NTO'nun metal tuzlarının patlayıcı performansı, tehlike özellikleri ve tuzların termal karakteristiğini içeren yayınlar bildirilmiştir [23, 24]. Oluşum entalpisi gibi ileri termal bilgiler [22], kendiliğinden yanma sıcaklığı [25] ve diğer termal ve spektroskopik özellikler diğer literatürlerde mevcuttur [21, 25]. NTO'nun metal tuzlarının kritik patlama sıcaklığı NTO'dan 20-25 ^{o}C daha düşüktür. Alevlenme sıcaklığı belirgin şekilde

daha yüksek olan gümüş ve bakır tuzları dışında kalan diğer tuzların benzer şekilde NTO'dan daha düşüktür.

Alkali Metal Tuzları

$$NTO + MOH\ (M = Li, Na \text{ ve } K) \rightarrow MNTO + H_2O$$

Alkali Yeryüzü Metal Tuzları

$$2NTO + MCO_3\ (M = Mg, Ca, Sr \text{ ve } Ba) \rightarrow M(NTO)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Geçiş Metali Tuzları

$$2LiNTO + \begin{cases} MnSO_4 \rightarrow Mn(NTO)_2 + Li_2SO_4 \\ Co(NO_3)_2 \rightarrow Co(NTO)_2 + 2LiNO_3 \\ NiSO_4 \rightarrow Ni(NTO)_2 + Li_2SO_4 \\ CuSO_4 \rightarrow Cu(NTO)_2 + Li_2SO_4 \end{cases}$$

$$2NTO + MCO_3\ (M = Zn \text{ ve } Cd) \rightarrow M(NTO)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$2NaNTO + CuSO_4 \rightarrow Cu(NTO)_2 + Na_2SO_4$$

Nadir Yeryüzü Metal Tuzları

$$3LiNTO + M(NO_3)_3 \rightarrow M(NTO)_3 + 3LiNO_3$$

$$(M = La, Ce, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy \text{ ve } Yb)$$

$$(M_xO_y + HNO_3 \rightarrow M(NO_3)_3 + H_2O)$$

Kurşun Tuzları

$$2NaNTO + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb(NTO)_2 + 2NaNO_3$$

Şekil 2. 5 NTO'nun metal tuzlarının oluşumu [24]

2.5 NTO'nun Termal Analizi

2.5.1 Termal Karakterizasyon

NTO için bildirilen yanma ısısı ve kendiliğinden ateşlenme sıcaklığı oldukça makul seviyelerdedir ancak oluşum ısıları, aktivasyon enerjileri ve patlama ısıları araştırma grupları arasında biraz çeşitlilik göstermektedir (Çizelge 2.6) [18, 19, 21, 25, 26, 27, 30, 45, 46, 54].

Çizelge 2. 6 NTO'nun termal özellikleri

Enerji	Değeri
Oluşum Isısı	-59.7 ile -129.4 kJ/mol arası [18, 19, 26, 27, 45, 46, 54]
Patlama Isısı	-392.7 ile -602.2 kJ/mol arası [27, 45, 46]
Yanma Isısı	-943.4 ile -995.7 kJ/mol arası [45, 46, 54]
Spesifik Enerji	119.0 kJ/mol [27]
Aktivasyon Enerjisi	503.4 ile 520.3 kJ/mol arası [30]
Kendiliğinden Ateşlenme Sıcaklığı	529,6 K [21, 25]

Çizelge 2.6'daki sonuçlar oldukça uygunluk gösterse de NTO'nun aktivasyon enerjisi için elde edilen değerler 170.1'den 520.3 kj/ mol'e kadar değişmekte örnek ve deney şartlarından belirgin şekilde etkilendiği görülmektedir. Williams et al. açık DSC tavalarında daha düşük aktivasyon enerjisi gözlemlerken, yalıtılmış kaplamaya sahip tavalarda veya basınç altında hızlı ısıtma yapılması durumunda daha yüksek değerler elde edildiğini tespit etmiştir [28]. Düşük değerler süblimasyon sonucu gerçekleşen madde kaybıyla alakalıdır.

2.5.2 DSC, DTA ve TGA

Kullanılan deney şartlarına bağlı olarak DSC ve DTA 253 ile 279°C arasında tek bir ekzotermik pik verir [4, 9, 26, 29, 30]. Prabhakaran et al. ayrıca küçük ekzotermik piklerin bulunduğunu bildirmiştir [29].

TGA sonuçları kütle kaybının (67%) 205 ile 262°C arasında gerçekleştiğini göstermektedir. Yaklaşık olarak 330°C'ye kadar geriye kalan kütlenin kademeli olarak kaybolduğu görülür [29, 30].

Hint araştırmacılar DTA ekzoterm sıcaklığında değişik metal oksitleri ve metal tuzu safsızlıklarının NTO'ya ilavesinin etkisini incelemişlerdir [29]. Kurşun monoksit, demir, magnezyum, bakır ve bakır oksitleri, titanyum ve zirkonyum dioksitleri ve tek bazlı kurşun stearat NTO termolizinde katalizör görevi görmekte ve tamamının ekzotermin başlangıç sıcaklığında bir azalmaya neden oldukları tespit edilmiştir. Lantanyum, nikel, seryum, kobalt ve toryum oksitleri, bakır kromit ve tek bazlı bakır stearat ilaveleri daha yüksek bir pike sebep olmakta ve bundan dolayı NTO'nun başlangıçtaki bozunmasını da inhibe etmektedir.

2.6 Bozundurma Çalışmaları

NTO'nun termal dekompozisyonu birçok grup tarafından çalışılmakta ve geçtiğimiz on yıl boyunca yeni teknikler geliştirildikçebu alana olan ilgi giderek artmaktadır. Bununla beraber NTO'nun termal dekompozisyonunda tek bir yol üzerinde hatta başlangıç adımın da dahi konsensus sağlanamamıştır [29, 31-35].

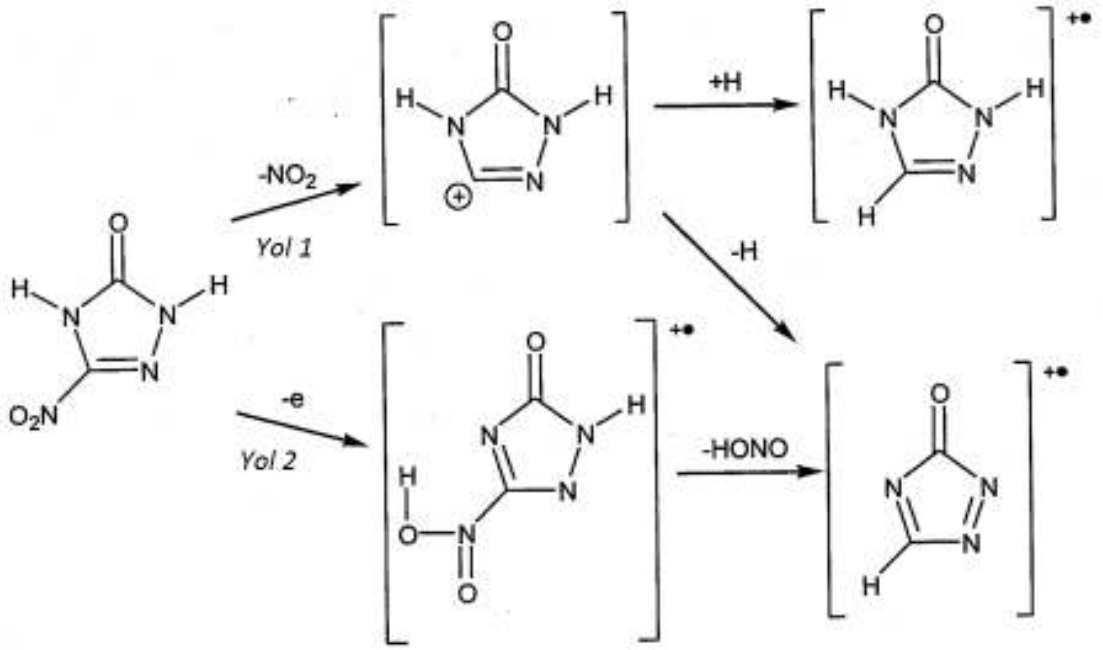
^{15}N işaretleme çalışmaları NTO'nun dekompozisyonunu izlemek için sürdürülmektedir [33, 34]. Bu çalışma direk olarak dekompozisyon yollarını belirlelemek için ortaya konmamıştır dahası NTO molekükü içindeki gaz ürünler meydana getiren kaynağı araştırmaktadır. Örneğin açığa çıkan azot gazının temel olarak komşu azot halkasından (~68%), küçük bir miktarın ise nitro kısmından (~28%) ve üçüncü azot halkasından (~14%) türediği bulunmuştur. HONO, CO_2 ve CO gazları rapor edilmiş olmasına rağmen N_2, N_2O, NO ve HCN gazları da ilave olarak açığa çıkmaktadır.

Temel ilgi NTO'nun dekompozisyonunun başlangıç adımı hakkındadır. Termal dekompozisyon çalışmaları bu nedenle üç temel rota üzerinde odaklanmıştır; bağ homolizi, nitro-nitrat düzenlenmesi ve triazole halkasının kopması.

2.6.1 Bağ Homolizi

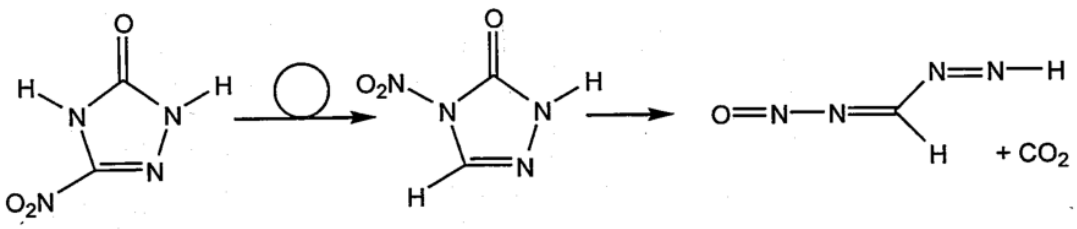
NTO'nun termal dekompozisyonunda birinci adımın C-NO_2 bağının kopması olduğu bir çok araştırmada belirtilmektedir (Yol 1), ve diğer zayıf varyasyonlar HONO kaybının gerçekleşeceğine işaret etmektedir (Yol 2) (Şekil 2.6). Stockholm'deki araştırmacılar C-NO_2 bağını koparmak için gerekli olan enerjinin iki N-H bağını koparmak için gerekli

olandan daha az olduğunu gösterebilmeişlerdir [32]. MS verileri [NO_2] ve [NTO-NO_2] parçalarının varlığını tespit etmiştir. Prabhakaran et al. XRD, IR spektroskopisi ve termal analiz kullanarak bu yolun varlığını daha ileri şekilde kanıtlamıştır [29].



Şekil 2. 6 C-NO_2 bağ homoliziyle NTO'nun bozunumu

Brill et al. NO_2 ve HONO gaz değişimini kanıtlayamamıştır, ancak Oxley'in sonuçları önceki çalışmalarla uyumluydu. DKIE (Dötere NTO'daki bağ homolizi oranında hafif bir yükseliş) gözlenimi hızı sınırlayan adımda hidrojen transferine yol açmıştır. Önceki sonuçları açıklayan birçok mekanizma önermişlerdir. Halka bölünmesini takiben (Şekil 2.7) bir tanesi nitro grubunun komşu hidrojen taşıyan azot halkasına transferini kapsamaktadır ki bu durum DKIE' yi doğrulamaktadır [36].



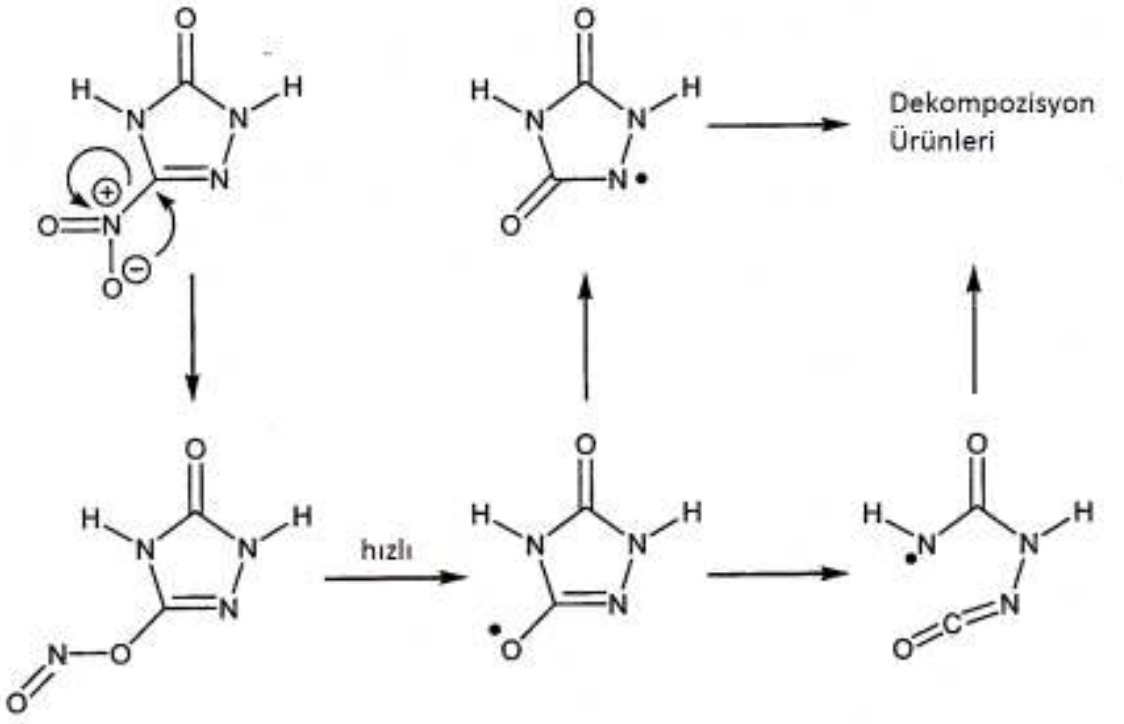
Şekil 2. 7 Oxley et al. tarafından önerilmiş bozunma rotası

Diğer bir erken çalışma bir molekülün nitro grubu ve diğerindeki halka hidrojeni arasındaki bimoleküler bir reaksiyon üzerinden HONO kaybıyla sonuçlanan NTO'nun bozunmasını önermektedir [37]. Dötere ve dötere olmayan NTO ve TNT karışımları

kullanılarak protonu soyutlama prensibinin kanıtlanması amaçlanmıştır. NTO'dan nitro grubunun TNT'den bir protonu soyutladığı ve TNT'den bir nitro grubunun NTO'dan bir protonu soyutladığı zaman radikallerin oluştuğu görülmüştür.

2.6.2 Nitro-Nitrat düzenlenmesi

Lazer iyonizasyon MS tanılama yöntemi kullanılarak yakın zamanda yapılmış bir çalışma NO kaybı ve daha sonra halkanın kopması şeklinde devam eden nitro grubunun nitrite dönüşme mekanizmasını kanıtlamıştır (Şema 2.8) [38]. Bu çalışmada iki lazer kaynağı kullanılmıştır, birincisi örneği ısıtırken ikincisi iyonizasyon etkisi oluşturmaktadır. Kütle spektrometrisi NO_2 veya HONO kaybı olduğuna dair herhangi bir kanıt göstermemektedir ancak halkanın diğer kısımları ile birlikte NO ve NTO-NO iyonu kaybedildiğini görebilmekteyiz.

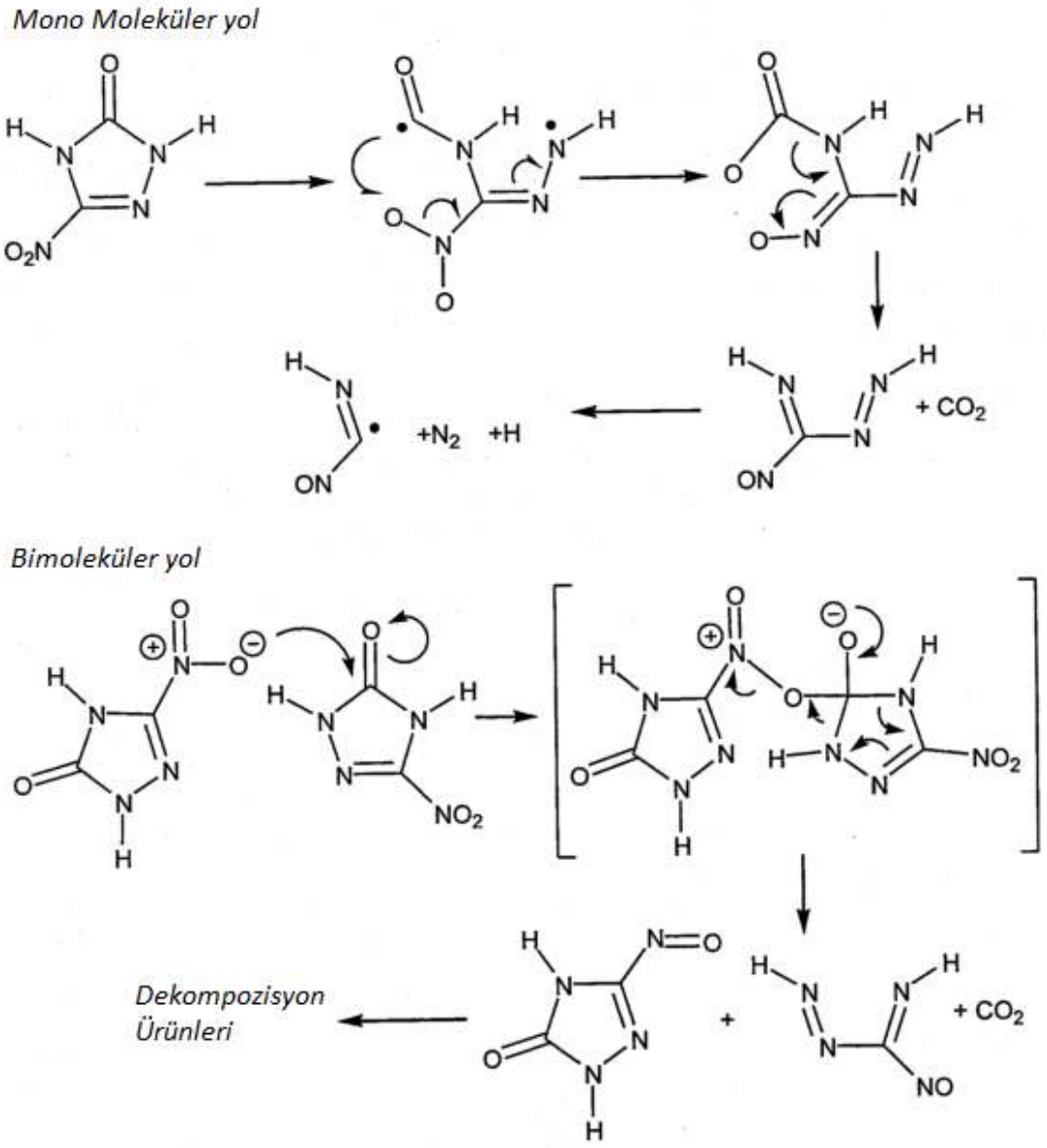


Şekil 2. 8 NTO'nun bozunmasında muhtemel nitro-nitrit düzenlenmesi

2.6.3 Triazol halkasının kopması, Moleküller arası yol

Amerikalı araştırmacılar başlangıçta nitro gruplarının karbonil tarafından molekül içi indirgendiğini ileri sürmüşlerdir (Şekil 2.9). IR lazeri kullanılarak ince NTO filmi piroliz edilmiş ve gaz ürünlerin IR analizi sonucunda büyük miktarda CO_2 gözlenirken $N0_2$ ya

da HONO gazlarına rastlanılmamıştır. Aynı ekip tarafından daha sonra yapılan çalışmalarda bununla beraber dekompozisyonun intermoleküler bir reaksiyon üzerinden yürüdüğüne bunun da N_2'yi takiben CO_2 kaybına neden olduğuna işaret edilmiştir. Moleküliçi bir prosesin başlangıçta gerçekleştiği ileri sürülmemiştir [35].



Şekil 2. 9 NTO'nun dekompozisyonunda halka kopma mekanizması

2.6.4 Diğer yollar hakkında bilgiler

Garland et al. tarafından yapılan kütle spektral çalışmalarda NTO'nun lazer indüklenmiş dekompozisyonunda başlangıç ürününün [NTO-O] olduğunu belirtilmiştir [39]. Bu çalışma lazer indüklenmiş kütle spektrometrisiyle gözlemlenmiş ve yukarda belirildiği

gibi CO_2 kaybıyla ilişkilidir. Bunun açık halka ürününün diğer molekülün nitro oksijenine saldırdığı bimoleküler bir yol olduğu düşünülür. NO_2 ve NO kaybından dolayı parçalanmalar görülmüştür, bunlar başlangıçta oluşmuş parçalanmalar değildir.

Pace ve çalışma arkadaşları EPR spin tuzaklama yöntemini kullanarak NTO'nun termal dekompozisyonunu çalışmışlardır [40]. Bu çalışma dekompozisyon yolunu belirlemeye yönelik olmasa da muhtemel bir dekompozisyonda daha ileri bilgiler edinmemizi sağlayacak nitro anyon radikalinin varlığına işaret etmektedir. Aynı çalışma grubu daha sonraki araştırmalarında nitro grubu içeren karbon radikalinin varlığını ileri sürmüşlerdir [41].

Williams, Palopoli ve Brill'in çalışmalarının bir parçası olarak NO_2 kaybının gerçekleştiği düşüncesini çürütmüşlerdir [42]. NTO'nun hızlı termolizi üzerinden polimerik, melon benzeri siklik azin kalıntılarının oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu proses siyanamid benzeri dekompozisyon ürünlerini içermektedir ve sonuç olarak melon benzeri polimer oluşmaktadır. Bu bileşenler sevk yakıtı olarak kullanılmaları halinde yanma değerini kontrol altına alarak umut vaad etmektedirler.

Beard ve Sharma darbe, şok, ısı ve radyasyon dâhil olmak üzere çeşitli uyaralara karşı NTO ürünlerinin dekompozisyonunu çalışmışlardır [43]. Bu uyaranların X-ray foto elektron spektrumu üzerinde nitro pikinin şiddetinde hafif bir azalmaya neden olmakla birlikte, çok küçük bir etkisi olduğu görülmüştür. Bu uyaranların dekompozisyon ilk adımında NO_2, HONO ya da NO kaybına neden olduklarını görülmüştür.

BÖLÜM 3

PATLAYICI ÖZELLİKLER

3.1 Vakum Kararlılığı ve Uyumluluğu

Vakum kararlılık testleri araştırma kurumlarına göre farklılık göstermektedir. Bununla beraber evrensel olarak hepsi de NTO'nun saf halde termal olarak kararlı olduğuna işaret etmektedirler (Çizelge 3.1).

Çizelge 3. 1 Vakum kararlılığı test sonuçları

Materyal	Sıcaklık (°C)	Süre(saat)	Gaz miktarı (cm^3/g)
NTO [5, 19]	100	48	0.2
NTO [26]	100	193	1.45
NTO [44]	110	20	0.06
NTO [4]	120	40	0.0
NTO [5, 19]	120	48	0.3
NTO [26]	130	193	1.45
NTO [26]	150	193	1.7
NTO [45, 46]	150	200	Kararlı (Ölçüm yok)
NTO/TNT (40/60) [47, 48]	100	48	0.08-0.1
NTO/TNT (50/50) [48]	90	40	0.3

NTO/RDX (50/50) [48]	90	40	-0.33
NTO/RDX/TNT(25/25/50) [48]	90	40	-0.1
NTO/RDX/TNT(25/25/50) [47, 48]	100	48	0.07

Birçok termal dekompozisyon çalışması NTO karışımları termal olarak tamamen kararlı olsalar bile diğer patlayıcılarla etkileşim halinde olduğuna dair bazı kanıtlar ortaya koymaktadır. Oxley NTO ve TNT bir aradayken kararsızlığa neden olduğunu ileri sürmüştür [36]. Deneyler NO_2, amonyum ve diğer protik türlerin NTO ve TNT'nin dekomposizyonunu zenginleştirdiğini göstermektedir. TNT ilavesi her biri NTO'nun dekompozisyonunu hızlandıran hidrojen, NO_2 ve HONO kaynağı sağlamaktadır.

RDX veya HMX ilavesi başlangıçta NTO'nun dekompozisyonunu azaltmaktadır [49]. Ağırlıkça %30 RDX veya %40 HMX ilavesi NTO'nun ekzotermik sıcaklığını sırasıyla 50 ve 25 °C azaltmaktadır. NTO'nun varlığı RDX'in termal kararlılığını azaltır (1:1 RDX: NTO 'da 20°C'lik bir baskı oluşur) , ancak yapısal benzerlikler olmasına rağmen HMX'in termal dekompozisyonu üzerinde göz ardı edilebilir bir etkiye sahiptir.

Bu verilerin aksine İsviçre ve Norveçli araştırmacılar mikrokalorimetrik yöntemler kullanarak NTO'nun HMX ve TNT ile iyi bir uyum halinde olduğunu belirlemişlerdir [50].

3.2 Tehlike Değerlendirmesi

Farklı laboratuarlardan elde edilmiş patlayıcı duyarlılığına dair sonuçları doğrudan karşılaştırmak anlaşılabilir sonuçlar vermezler. Değişik test düzenekleri ve metotları farklı sonuçlar verebilir. Aynı test görünüşte farklı prosedürlere göre gerçekleştirilebilir ancak farklı operatörler tarafından sonuçların yorumlanması sübjektif bir yargılamaya neden olacaktır. Bununla beraber duyarlılık sonuçları referans patlayıcılar ile elde edilmiş sonuçlarla kıyaslandığında değerli bir kanıya varılmış olabilir.

3.2.1 Darbe Duyarlılığı

NTO'nun darbeye karşı duyarlılığının PETN, RDX ve HMX daha az olduğu evrensel olarak elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır (Çizelge 3.2). Öncü araştırmalar

NTO'nun TNT'ye göre darbe hassasiyetinin daha fazla olduğunu göstermiştir [4, 26], ancak daha ileri çalışmalarda bunun tam tersi olduğu görülmüştür [5, 19, 47, 48, 51, 52].

Çizelge 3. 2 Darbe duyarlılığı sonuçları

Test	NTO	PETN	HMX	RDX	TNT	TATB
Julius Peter Apparatus CSI test (J) [26]	22	-	5	4.5	30	-
Rotter Impact (Figure of Insensitivity)* [4]	80-90	40	60	80	106-115	-
US Drop Impact Type 12 (cm) [4, 19]	>280	12	26	22	148	>320
US Impact Sensitivity H_{50} (cm) [51, 52]	92	13-16	32	28	80	>177
30 kg Hammer: non reactive height (m) [26]	>4	0.5	0.5	1	>4	>4

*RDX (80) referans alınmıştır.

3.2.2 Sürtünme Duyarlılığı

NTO'nun sürtünme duyarlılığının TATB'ye benzer; PETN, RDX, HMX ve TNT'den ise daha az olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3. 3 BAM* sürtünme duyarlılığı testleri

	NTO	PETN	HMX	RDX	TNT	TATB
SNPE Data (N)	>353	125	175	133	~353	>353
South African Data (N)	>353	-	-	247	>353	-

* BAM Sürtünme = Julius Peters, Bundesanstalt fur Materialprufungen (BAM) Yüksek Sürtünme Duyarlılık Ölçer

Graham et al. tarafından yapılan çalışmada amonyum perklorat (AP)'ın eritilip kürleştirilen karışımlarda yüksek sürtünme duyarlılığı oluşturduğu görülmüştür [53]. Bu sorunu azaltmak için NTO dâhil birçok katı yükseltgen madde denenmiştir. NTO'nun hem duyarlılığı geliştirdiği hem de bilgisayarlı hesaplamalarla tahmin edilebilen performansı geliştirdiği görülmüştür.

3.2.3 Elektrostatik Boşanım Duyarlılığı

NTO elektrostatik boşanım ile ateşlenmeye karşı RDX ve TNT'den daha az duyarlıdır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3. 4 Elektrostatik duyarsızlık testi

	NTO	RDX	TNT
SNPE (J) [45, 46]	> 0.726	-	-
Güney Afrika (J)) [47, 48]	15	0.225	0.138
ABD (3 mil, J)) [5,19]	0.91	0.22	-
ABD (10 mil, J)) [5,19]	3.40	0.55	-

3.2.4 Termal Duyarlılığı

Değişik araştırma grupları termal uyarana karşı ateşlenme duyarlılığını sabit değerdeki örnek kütleyi ısıttıktan sonra termal kaçağın belirdiği sıcaklığı kaydederek ölçmüşlerdir. NTO'nun RDX, HMX ve PETN'den ısıtmaya karşı daha az duyarlı olduğu ancak TATB'den daha duyarlı olduğu bulunmuştur. (Çizelge 3.5)

Çizelge 3. 5 Termal duyarlılık tutuşma testleri

	NTO	PETN	HMX	RDX	TNT	TATB
Tutuşma Sıcaklığı (SNPE) (°C) [26]	280	190	270	220	290	350
Tutuşma Sıcaklığı (MRL) (°C) [4]	258	149	-	216	240	-
Henkin Kritik Sıcaklığı (°C) [5, 19]	237	175	210	219.6	261	-

3.2.5 Şok Duyarlılığı

NTO'nun şok duyarlılığı Fransız araştırmacılar tarafından NOL Geniş ölçekli boşluk testi kullanılarak raporlanmıştır [26]. Yemleme barutuyla örneğin arasında 0.19 mm kalınlığındaki polimetilmetakrilat zayıflatma diskleri bulunmaktadır. NTO' nun şoklara karşı RDX, HMX ve PETN'den daha az duyarlıyken TATB'ye karşı daha duyarlı olduğu görülmüştür. (Çizelge 3.6)

Çizelge 3. 6 Şok duyarlılığı test sonuçları

	NTO	PETN	RDX	HMX	TATB
SNPE sonuçları (Disk numaraları) [25]	260	330	310	305	190

3.2.6 Mekanik işleme

Yüksek hızda makina ile işleme testi Los Alamos Ulusal Laboratuarında sıkıştırılmış NTO ve NTO/TNT (50:50) üzerinde standart prosedürler kullanılarak gerçekleştirilmiştir [13]. 2260 devir hızdaki delme işlemiyle her bir yüklemeye 0.25 inç çapında 40 adet delik açılır. NTO suda çözünür olduğu için yüklemelerin kuru olarak işlenmesi gerekmektedir. Hem NTO hem de NTO/TNT karışımı test esnasında herhangi bir reaksiyon göstermemişlerdir.

3.3 Patlayıcı Performansı

3.3.1 Patlama Hızı

Fransız araştırmacılar FORTRAN-BKW, Amerikalılar CHEETAH ve Çekler Kamlet Jacops yöntemiyle NTO'nun patlama hızını ölçmüşler ve birbiriyle uyumlu sonuçlar elde etmişlerdir (Çizelge 3.7) [26].

Çizelge 3. 7 Değişik araştırma grupları tarafından hesaplanmış patlama hızları

	NTO	HMX	RDX	PETN	TATB
Fransa (m/s)	8510	9100	8850	8500	8000
Çek (m/s)	8590	9130	8890	8930	-
Amerika (m/s)	8560	9300	8930	-	8100

Chapman et al. iç çapı 4,1 cm olan sınırlandırılış NTO kullanarak yoğunluğu %93.3' ten %97 TMD'ye getirirken patlama hızını da 8020 m/s 'den 8200 m/s'ye çıkarmıştır [13].

SNPE değişik yoğunluk ve çaptaki sıkıştırılmış ancak sınırlandırılmamış NTO (Class I ve IV) için patlama hızını araştırmışlardır [63]. En küçük partikül boyutlu olan (Class IV) sürekli olarak aynı yoğunluk ve çapta Class I'den daha yüksek patlama hızına sahip

olduğu görülmüştür. Her bir sınıfın VoD değeri yoğunlukla artmaktadır. Class I 15mm'nin daha altında kararlı değildir.

Becuwe ve Delcos ayrı bir çalışmada iç çapı 4 mm olan bakır patlatma kordonları içindeki NTO'nun VoD değerler ölçülmüştür. Diğer çalışmalarla uyumlu olarak 1.69 g/cm^3 yoğunluktayken 7400 m/s ve 1.71 g/cm^3 yoğunlukta 7700 m/s patlama hızı değerleri elde edilmiştir. Kullanılan çap NTO'nun kritik çapından daha düşüktür ve bu nedenle bakır tarafından ağır bir sınırlandırma olduğu kabul edilmiştir.

3.3.2 Patlama Basıncı

NTO'nun RDX ve tetril ile göreceli patlama basıncının tespiti Spear et al. tarafından Plaka Göçüğü testi uygulanarak gerçekleştirilmiştir [4]. Sınırlandırılmış ve sınırlandırılmamış NTO kullanıldığında 12,7 mm çapta tetrilin %85'i, RDX'in %76'sı, 15,9 mm çapta ise tetrilin %88,5'i kadar kadar basınç açığa çıkmıştır. RDX ve tetril'den daha zayıf performansa sahip olduğu görülmesine rağmen daha yüksek çaplarda RDX'in performansına yaklaşmaktadır.

Lee et al. tarafından patlama basıncı değişik yoğunluk ve çaplarda hesaplanmış ve ölçülmüş, RDX ve TATB ile yüksek çapta kıyaslamalar yapılmıştır (Çizelge 3.8) [5, 19].

Çizelge 3. 8 Plaka göçüğü testlerinden ölçülmüş ve hesaplanmış patlama basınçları

Patlayıcı	Yoğunluk (g/cm^3)	Çap (cm)	Ölçülen basınç (GPa)	Hesaplanan basınç (GPa)
NTO	1.93	-	-	34.9
	1.781	4.13	27.8	28.4
	1.853	4.13	26.0	31.6
	1.792	2.54	24.0	28.4
	1.855	2.54	Başarısız	31.6
	1.759	1.27	25.0	27.1
	1.824	1.27	Başarısız	-
RDX	1.767	4.12	33.8	34.8
TATB	1.87	4.12	27.7	31.3

3.3.3 Kritik Çap

Los Alamos labaratuvarındaki araştırmacılar çapları azalan ölçüde bir seri NTO üzerinde yaptıkları çalışmayla kritik çapı belirlemişlerdir. Patlamanın gerçekleşmediği çap kritik çap hakkında kaba bir tahminde bulunmamızı sağlıyor. (%96,8 TMD) NTO'nun kritik çapı bir ince (25,4 mm) yakın bir değer olarak bulunmuştur [13]. RDX ve tetrille bir kıyaslama yaparsak 2 mm'den daha küçük kritik çapa sahip olduklarını görürüz [4].

Eglin AFB'de yapılan çalışmalar 76,2 mm çapında bir koni kullanarak 94,2% TMD 'ye sıkıştırılmış NTO'nun kritik çapını çalışmışlardır. Patlama hızı piezoelectrik pinleri ve kamera kullanarak ölçülmüştür. Şok hızı çapa karşı çizilmiş ve başarız nokta sabit durum hızının %90'u olarak tanımlanmıştır. Hesaplamalar Los Alamos laboratuarından elde edilenlerle uyumlu olarak kritik çapın 25,40 mm'den daha küçük olduğunu göstermektedir.

BÖLÜM 4

ERİTİP DÖKME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN NTO KARIŞIMLARI

Bu konudaki çalışmalar birçok TNT ve NTO karışımını (bazıları alüminyum içeren) kapsamaktadır ve ağırlıklı olarak USAF (ABD hava kuvvetleri) için gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.1) [54, 55, 56]. TNTO IV karışımı daha ileri çalışmalar için seçilmiş ve daha sonra AFX-644 olarak dizayn edilmiştir. Daha sonraki bir çalışmada düşük erime noktası bulunan D2 waxtan kaynaklanan eksüdasyon problemini gidermek için emülgatörler kullanılmış ve AFX-644 yeniden formüle edilerek AFX-645 geliştirilmiştir. D2 wax (indramic-170C %84, nitroselüloz %14 ve lesitin %2) genellikle Kompozisyon-B'de %1 civarında kullanılmaktadır. Wax konsantrasyonu TNTO karışımlarında esasen TNT matriksinin materyal özelliğini modifiye etmek amacıyla artırılır ancak basınç altında ısıtma deneyleri göstermektedir ki AFX-644 %8 oranında eksüde olmaktadır ve bu durum temel olarak wax kaynaklıdır. Indramic-800 wax/Ganex WP-660 ile yer değiştirildiğinde eksüdasyon %0.43'e düşmektedir.

Çizelge 4. 1 NTO içeren eritip-dökme karışımlar

	NTO	TNT	Katkı maddeleri	Bağlayıcı
TNTO [54]	50	50	-	-
TNTO/D2 [54]	52	42	-	6 (D2)
TNTO/OD2 [54]	52	42	-	6 (OD2)*
TNTO 0 [54]	38	40	16 (Alüminyum)	6 (D2)
TNTO 1 [54]	42	34	19 (Alüminyum)	5 (D2)

TNTO II [54]	42	32	19 (Alüminyum)	7 (D2)
TNTO III [54]	42	30	19 (Alüminyum)	9 (D2)
AFX-644 (TNTO IV) [54]	40	30	20 (Alüminyum)	10 (D2)
AFX-645 [55]	48	32	12 (Alüminyum)	8 (I-800 Ganex)
GD-1 [50]	65	35	-	-
GD-2 [50]	35	35	30 (HMX)	-
"Güney Afrika 1" [47, 48]	40	60	-	-
"Güney Afrika 2"[47, 48]	25	50	25 (RDX)	-

*OD2 wax= Ozekerite wax %85, Nitroselüloz %14, Lesitin %1

İsviçre ve Norveç arasında ortak çalışmalar gerçekleşmiş ve HMX içeren bir formülasyon geliştirimiştir [50]. Benzer bir çalışma Güney Afrika'da HMX yerine RDX ile yapılmıştır [47, 48].

4.1 Performans ve Karakterizasyon

Çizelge 4.2'de bazı ABD karışımlarına ait patlama hızı ve kritik çap ölçümleri görülmektedir. AFX-644 ve AFX-645'in patlama hızları tritonal (%80 TNT %20 Alüminyum) standardına göre sırasıyla %97 ve %101 olarak bulunmuştur [54, 55, 56].

Çizelge 4. 2 Amerikan performans sonuçları

Formülasyon	Yoğunluk (g/cm^3)	Patlama hızı (m/s)	Kritik çap (mm)
TNTO	1.74	7340	16
TNTO/ D2	1.54	6470	<25
TNTO/ OD2	1.61	6900	<25
TNTO I	1.76	6670	25-51
TNTO II	1.74	6840	32-35
AFX-644	1.70	6960	41-43

2 adet GD serisi karışımın patlama hızları ölçülmüş ve hesaplanmıştır (Çizelge 4.3) [50, 57, 58]. Bu formülasyonlar NTO'nun elverişsiz kristal yapısından dolayı proseste zorluk yaşanmasına neden olan yüksek viskoziteye sahiptirler. Bu formülasyonlar boşluklu imla hakkı uygulamaları için araştırıldığı için, performansları düşük görülmüştür, oysa yukarıdaki TNTO formülasyonlarından performans olarak daha fazlasına sahiptirler.

Çizelge 4. 3 Eritip-dökme GD serisi karışımların performans verileri

	Yoğunluk (g/cm^3)	Teorik yoğunluk yüzdesi (TMD)	Patlama hızı (Hesaplanan) (m/s)	Patlama hızı (Ölçülen) (m/s)
GD-1	1.750	96.9	7662	7510
GD-2	1.761	97.9	7994	7870

Güney Afrika performans verileri ölçülen ve hesaplanan patlama hızı değerleri üzerine dayalıdır [48]. Her iki formülasyon da RDX/TNT (50/50) standardından yaklaşık %6-8 kadar daha az performans sergiler. 155 mm çaptaki parça hızı ölçümleri NTO/TNT için 1569 m/s, ve NTO/TNT/RDX için 1718 m/s olarak hesaplanmıştır [47]. Her ikisi de 50/50 TNT/RDX dolumundan daha düşük seviyede performansa sahiptir.

4.2 Uygunluk testi ve diğer faktörler

Güney afrika uygunluk testleri hem NTO ile TNT'nin hem de RDX ile TNT'nin uygunluğu üzerine odaklanmış ve Bölüm 3.1'de anlatıldığı üzere tüm bileşenlerin birbiriyle uyumlu olduğu bulunmuştur [47, 48].

Değişik TNTO karışımları üzerinde ABD Kimyasal Reaktivite Testi (CRT) ile elde edilen sonuçlar gerek wax ile ve gerek wax kullanılmadığı durumlarda herhangi bir uygunsuzluk görülmemiştir [54]. Kaydedilen Gaz değerleri D2 wax kullanıldığında hafif yükselse de TNT ve NTO'nun ağırlıklı ortalamalarıyla genel olarak uyumludur (Çizelge 4.3). NTO/TNT karışımlarının destabilizasyonunu kanıtlayan Oxley et. al'un çalışması referans olarak kabul edilmelidir [36].

Çizelge 4. 4 ABD kimyasal reaktivite test sonuçları

Örnek	Açığa çıkan gazmiktarı (cm^3/g)
TNT	0.16
NTO	0.02
TNTO	0.09
TNTO/ D2	0.29
TNTO 0	0.21
TNTO II	0.35
AFX-644	0.37

4.3 Küçük ölçekli tehlike değerlendirmesi

Amerika Maden Bürosu tarafından 5 kg ağırılık kullanılarak gerçekleştirilen darbe testleri bütün formülasyonların NTO ve TNT'nin yalnız başlarına olduğundan daha az duyarlı olduklarını göstermiştir. Bununla beraber çoğunluğu cihazın üst limitlerinin ötesinde sonuçlar vermiştir (Çizelge 4.5) [54]. Güney Afrika verileri formülasyonların NTO'dan daha duyarlı olduğuna, RDX'den ise daha az duyarlı olduğuna işaret etmektedir (Çizelge 4.6) [47, 48].

Çizelge 4. 5 ABD duyarsızlık testleri

	$H_{\%50}$ (cm)	BAM sürtünme (N)	Elektrostatik boşanım (J)
TNT	54.5	35.3	0.062
NTO	53.5	176.5	0.062
TNTO	91.5	41.2	0.062
TNTO/ D2	> 200.5	53.0	0.062
TNTO/ OD2	> 200.5	-	-
TNTO 0	> 200.5	41.2	0.040
TNTO I	> 200.5	-	-

TNTO II	> 200.5	53.0	0.040
TNTO III	> 200.5	-	-
AFX-644	> 200.5	60.8	0.040

Çizelge 4. 6 Güney Afrika eritip-dökme karışımları tehlike verileri

	Karışım	Darbe duyarlılığı (F of I)	Sürtünme duyarlılığı (N)	Elektrostatik boşanım (mj)
NTO	-	316	> 353	15000
TNT	-	221	> 353	138
RDX	-	100	247	225
NTO/TNT	40/ 60	276	> 353	170
NTO/ RDX/ TNT	25/ 25/ 50	186	> 353	170

ABD sürtünme testleri tüm formülasyonların sürtünmeye karşı NTO'dan daha duyarlı olduklarını ancak TNT'den daha az duyarlılık gösterdiklerini ortaya çıkarmıştır (Çizelge 4.5) [53]. Karışımların Güney Afrika'da gerçekleştirilen sürtünme duyarlılığı deneyleri cihazın üst limitlerinin ötesinde çıkmaktadır (Çizelge 4.6) [47, 48] .

Eglin Hava Kuvvetleri'nde TNTO karışımları üzerine araştırmalarda bulunan görevliler alüminyumlu formülasyonların elektrostatik boşanıma karşı tamamı benzer değerler sergileyen NTO, TNT ve metalsiz karışımlardan daha duyarlı olduklarını keşfetmişlerdir (Çizelge 4.5) [54]. Güney Afrika boşanım testleri ise karışımların TNT'den daha az ancak RDX ve NTO'dan daha fazla duyarlı olduklarını göstermektedir (Çizelge 4.6) [47, 48].

Çizelge 3.3, 4.5 ve 4.6'te rapor edilen duyarlılık verileri arasındaki gözle görülür uyumsuzluklar, özellikle NTO ve TNT için olanlar, kesin kıyaslamalar yapmaktaki zorlukları vurgulamaktadırlar. Bununla birlikte genel trendler uyum içindedir. NTO'nun elektrostaik duyarlılığının Güney Afrika değerleri dikkat çekicidir, ancak yine de yorumsuz verilmiştir. Grafiksel bir hata oluşturabilir.

4.4 Muhimmat tehlike değerlendirmesi

Birleşmiş Milletler tehlike sınıflandırması (UN HD) 1.6 test serileri ile uyumluluk gösteren eritip dökülen formülasyonlar üzerine gerçekleştirilen ABD testleri yoğun şekilde literatürde bulunmaktadır [54,55, 59]. TNTO serileri üzerindeki testler bütün formülasyonların tehlike uyaranlarına karşı tamamen duyarsız olduklarını ve gerçekleştirilen çoğu testi geçtiklerini göstermektedir [54]. AFX-644 genel amaçlı Mk-82 bombasında UN HD 1.6 test serilerinin tamamını geçmiştir [54]. AFX-645 daha sonra denenmiş ve HD 1.6 testlerini geçmesine rağmen yalnızca HD 1.2 sınıflandırmasına erişebilmiştir [54, 55]. AFX-645'in performanstan ödün vermeden Mk-82 bombasında kullanılan mevcut patlayıcılardan şoka karşı büyük ölçüde daha az duyarlı olduğu görülmektedir.

Güney Afrika karışımları üzerinde gerçekleştirilen duyarlılık testlerinden ısıl döngü testi ve çelik plaka üzerine düşme testi dâhil olmak üzere, fuel yangın testleri, sempatik patlama ve mermi darbe testlerinin tamamı 76 mm ve 155 mm'lik kovanlar üzerinde gerçekleştirilmiştir [47, 48]. Henüz doldurulmuş olan kovanlar çeperlerle hiç bir dayanağı olmayan gevşek, yumuşak bir doluma sahiptir. Isıl döngüden sonra, dolumlar çeperlere dayanır ve sert, kırılgan bir yapıya kavuşur. Bu değişikliğin bir yansıması olarak henüz doldurulmuş kovanlar düşme testinin ardından çatlar ve ayrılırlar, hâlbuki ısıl döngüye maruz kalan kovanlardaki dolumlar çepere dayanmış haldeydiler. Silahın ateşlenmesi esnasında yaşanan bu aksilik üzerine ısıl döngünün etkisiyle ilgili hiçbir yorum bugüne kadar yapılmamıştır.

76 mm'de gerçekleştirilen fuel yangın testinde NTO/TNT ile elde edilen en güçlü sonuçlar dahi yüksek mertebeden bir durum ortaya koymamıştır [47, 48]. NTO/RDX/TNT dolumları parlamanın ardından basınç bozukluğu gibi biraz daha şiddetli sonuçlar vermiştir. 155 mm'de ise NTO/RDX/TNT dolumları düşük mertebeden patlamalar verirken NTO/TNT dolumları basınç patlamalarına neden olmuştur.

Sempatik patlama deneyleri 155 mm'lik komşu kovanlar arasında en fazla parlamaya neden olabilecek veya hiçbir reaksiyon vermeksizin ne kadar mesafe olması gerektiğini saptamak üzere gerçekleştirilmiştir [47, 48]. TNT donör kovanlar kullanılarak NTO/TNT formülasyonları için bütün mesafelerin 120 mm veya daha az olduğu gözlenmiştir. 130

mm'lik bir aralık patlamaya ve 140 mm'lik aralık ise parlamaya neden olmaktadır. 150 mm'de ise reaksiyon olmadığı tespit edilmiştir. NTO/RDX/TNT karışımında 150 mm detonasyona, 200 mm patlamaya ve 400 mm parlamaya neden olmaktadır.

76 mm ve 155 mm'de doldurulan NTO/TNT karışımlarının mermi darbe testleri içerisinden 155 mm'de gerçekleştirilenlerden bir tanesi parlamayla sonuçlanırken geri kalanlar yanmayla sonuçlanmıştır [47, 48]. NTO/TNT/RDX formülasyonu reasksiyonları daha şiddetlidir. Hem 76 mm hem de 155 mm'de, bir test yanma ve basınç bozukluğuyla sonuçlanırken ikincisi parlamaya neden olmuştur.

4.5 Demilitarizasyon

Ross et al. hidrotermoliz yöntemini kullanarak AFX-644'ün imhasını laboratuvar ölçeğinde denemiştir [60]. Patlayıcı otoklava yüklenir, bir kaç yüz atmosfer basınç ve 4 saat boyunca 300°C sıcaklık uygulanır. Gaz, katı ve sulu faz analizi azot ve karbon ürünlerinin tespiti için gerçekleştirilir. Azot gazı, nitrit anyonu ve eser miktarda amonyum katyonu, ve %10 kadar tanımsız katı kalıntı azot içeriğinden tamamen sorumludur. Gaz fazı analizi karbon monoksit ve dioksiti tanımlarken sulu faz formik asit tuzu ve asetat anyonu içerir. Tanımsız katı kalıntı başlangıçtaki karbonun %50'sinden sorumludur, ancak yalnızca %81'i geri dönüştürülebilir.

BÖLÜM 5

MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 Kullanılan Kimyasallar

NTO'nun sentezlenmesinde kullanılan Semikarbazid hidroklorür Sigma-Aldrich firmasından; Formik asit (% 98-100), Sülfürik asit (%98) ve Dumanlı nitrik asit (%100) Merck firmasında temin edilmiştir. Trinitrotoluen Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumunun kendi imali olduğundan direkt olarak alınmıştır. 325 mesh tanecik boyutunda toz alüminyum karışımda kullanılmıştır. Indramic-800 türü wax türü Industrial Raw Materials LLC (112 West 56th Street, New York, NY 10019) şirketinden ticari olarak tedarik edilmiştir.

5.2 Kullanılan Cihazlar

Spektroskopik verilerin elde edilmesinde kullanılan FTIR, ^{1}H NMR; Saflık tayininde kullanılan HPLC ve Partikül büyüklüğü, DSC ile bozunma sıcaklığı ve Erime noktası analizlerinde kullanılan diğer ekipmanlar Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü bünyesindedir. Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR spektrometresi ve Bruker Avance ш 500 MHz NMR spektrometresi'nde FT-IR ve ^{1}H-NMR spektrumları alınmıştır. ^{1}H NMR spektrumu DMSO'da (dimetilsülfoksit) çözünerek alınmıştır. Partikül büyüklüğü ile ilgili analizler Brookhaven Instrument Company 90 Plus Particle Sizer cihazıyla gerçekleştirilmiştir. DSC ile bozunma sıcaklığı tayini TA - SDT Q 600 cihazıyla yapılmıştır. Jeol JSM-5910 taramalı elektron mikroskobu ile SEM analizleri Marmara Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. Glove-Box içerisine yerleştirilen sıcaklık kontrollü

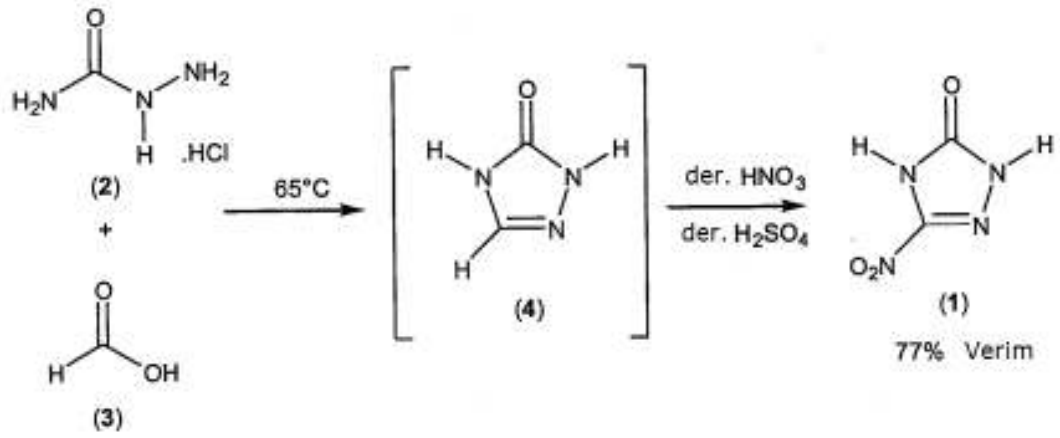
termomikserde hazırlanan karışım işlemlerinde kapaklı eppendorf tüpleri kullanılmıştır. Darbe hassasiyetleri TÜBİTAK-SAGE laboratuarlarında bulunan cihazlarla test edilmiştir.

5.3 İzlenen Yöntem

TNT'nin duyarsızlaştırılması konusunda izlenecek yol yapılan literatür araştırmaları ve temel bilgilerin elde edilmesi sonrası belirlenmiştir. Polimer bağlı patlayıcıların kullanılması veya duyarsız bir enerjitik bileşenin kullanımı gibi yöntemler duyarsızlaştırma çalışmalarında bugüne kadar elde edilen gelişmelerdir. Bu çalışmanın hedefi düşük duyarlılıktaki enerjitik bir malzeme olan NTO'nun TNT'nin duyarsızlaştırılmasına yapacağı katkının incelenmesidir. NTO her ne kadar pahalı bir malzeme olmasa da direkt olarak satın alma maliyeti patlayıcının taşınmasından doğan masraflarla birlikte düşünülmelidir. Bu nedenle NTO'nun sentezlenmesi, karakterizasyonu ve uygun askeri gereksinimleri karşılayıp karşılamadığının test edilmesi gibi çalışmalar öncelikli olarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karıştırma yöntemi belirlenerek hedeflenen formülasyonlar elde edilmiştir.

5.3.1 NTO'nun sentezlenmesi

Formik asit %88'lik hazırlandı. 8,625 mL % 88'lik formik asit (3) ve 8,36 g semikarbazid hidroklorür (2) 100°C'de 2 saat boyunca kaynatıldı. Semikarbazid hidroklorür çözündü ve kısa sürede çökme gözlendi. 2 saat sonunda 5 mL % 98'lik H_2S0_4 ve 25 mL dumanlı HNO_3 asit karışımı oda sıcaklığında reaksiyon balonuna ilave edildi. Çeker ocak altında 65°C'de 2 saat kaynatıldı. Asit ilaveleri ve reflüks sırasında kahverengi dumanlar gözlendi. Reaksiyon balonu buz banyosunda soğutuldu, goeche kroze ile karışım süzüldü ve soğuk su ile yıkandı. Sıcak sudan kristallendirme sonrasında beyaz kristaller goeche kroze ile süzüldü. Kurumaya bırakıldı. 4,2040 g NTO elde edildi. Erime noktası tayin edildi. Verim: %43, Erime noktası: 266-267 °C



Şekil 5. 1 NTO'nun sentezi

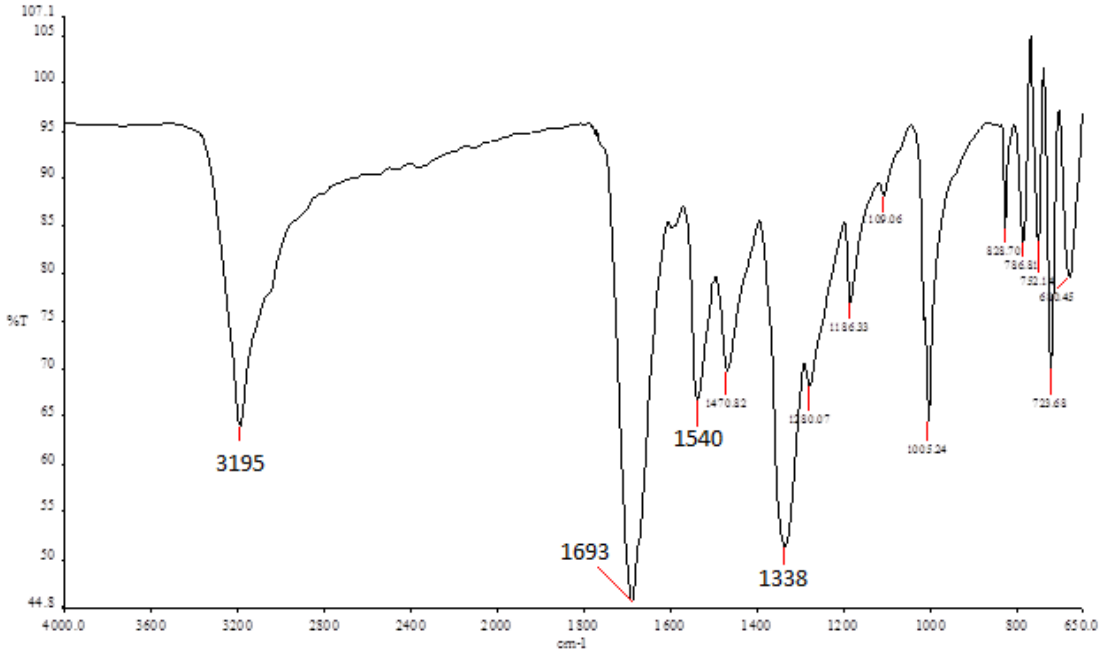
5.3.1.1 Spektroskopik veriler

Sentezlenen NTO'nun yapısını teyit edebilmemiz için FTIR ve ^{1}H NMR spektroskopisi yöntemlerinden yararlanıldı. Yeni bir molekül sentezi olmaması ve literatürde rahatlıkla ilgili spektroskopik verilere ulaşılabilmesi nedeniyle yapı tayininde daha ileri yöntemlere ihtiyaç duyulmamıştır (Şekil 5.1).

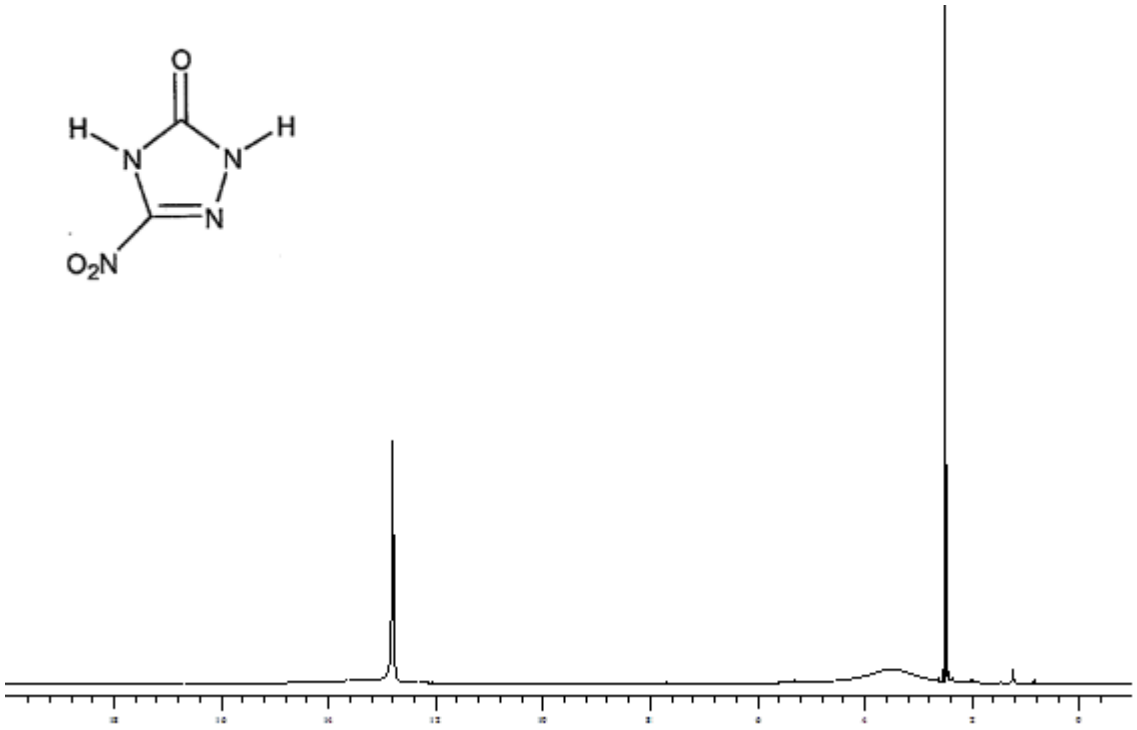
FTIR sonuçları şu şekildedir: FTIR (ATR) υ=3195 (–NH gerilimi), 1693 (–C=O gerilimi), 1540 ve 1338 (C–NO_2 gerilimi) cm^{-1} (Şekil 5.2).

Madde DMSO (dimetilsulfoksit) de çözünerek ^{1}H NMR spektrumu alınmıştır. Maddedeki iki tane N-H pikinin protonları beklenen yerlerde çıkmışlardır. Bu da yapıyla uyumluluk göstermektedir (Şekil 5.3).

Sonuç olarak sentezlenen NTO'nun erime noktası, FTIR ve ^{1}H NMR değerlerinin literatürle uyum içerisinde olması sentezlenen maddenin yapısıyla ilgili kuşkuya yer bırakmamaktadır.



Şekil 5. 2 NTO'nun IR spektrumu

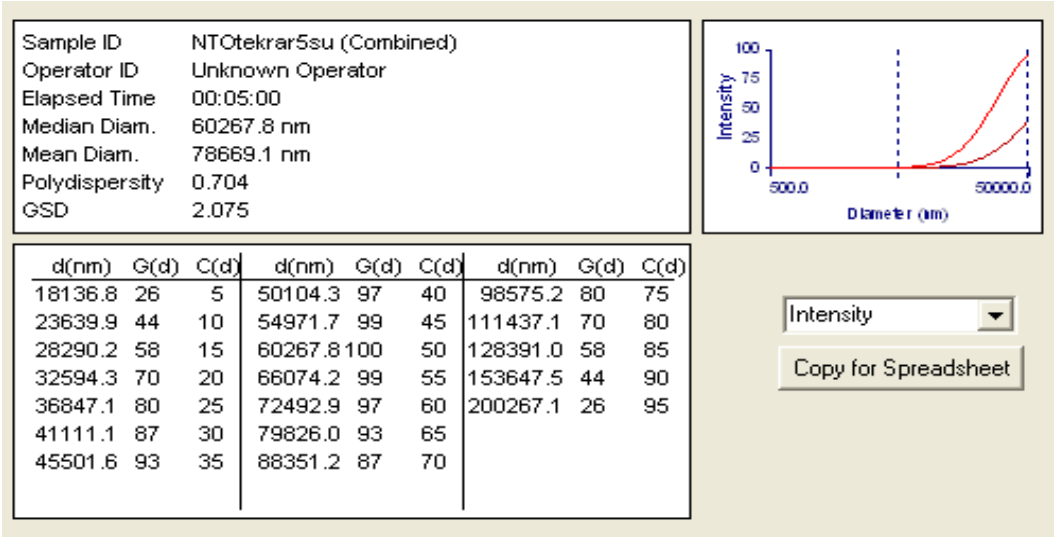


Şekil 5. 3 NTO'nun ^{1}H-NMR spektrumu

5.3.1.2 Partikül Büyüklüğü Analizi

Sentezlenen NTO'nun kristallendirme işleminden sonra ultrasonik banyoda tekrar kristallendirilerek tanecik boyutunda farklılıklar olup olmayacağı denenmiştir. Literatüre göre tanecik boyutunda küçülmeler beklenmektedir.

NTO tane boyutu ile ilgili analizler *Brookhaven Instrument Company 90 Plus Particle Sizer* ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın hassasiyet aralığı 500 – 50.000 nanometre aralığındadır. NTO– Su karışımı numune kabına konarak cihaza verildi. Ölçüm yaptığımız numuneler arasında direkt sudan kristallendirilenler (Numune no: 5 ve Numune no: 7) ve yeniden kristallendirme aşamasında ultrasonik banyo kullanılan numune (NTO ultrasonik) farklılıkları vardır. Elde ettiğimiz sonuçlar sayı *(number)* ve yoğunluğa *(intensity)* göre değerlendirilmektedir.

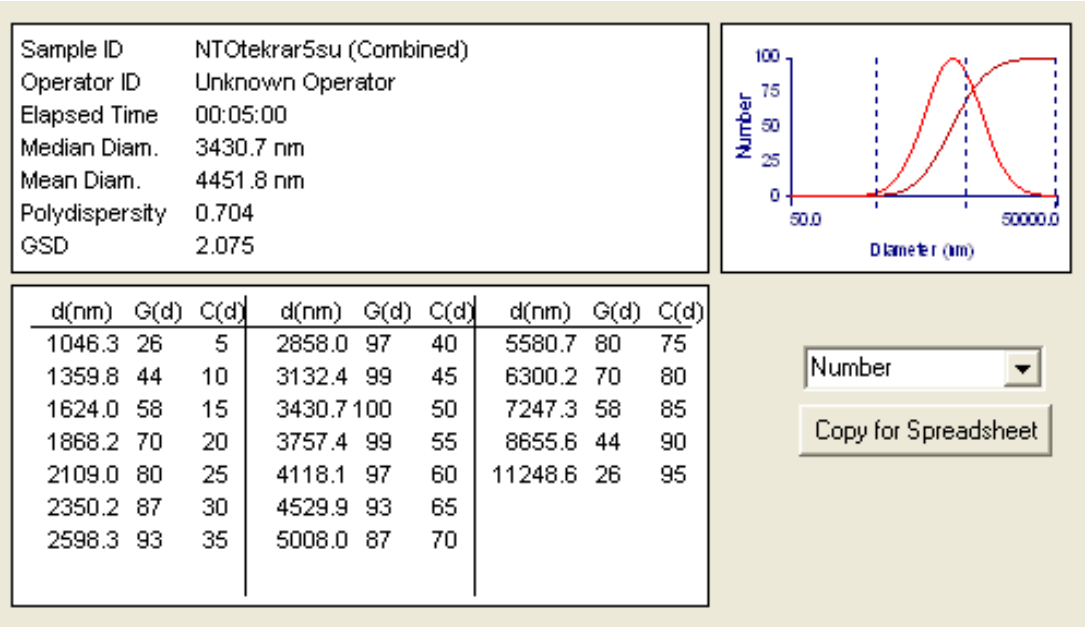


d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
18136.8	26	5	50104.3	97	40	98575.2	80	75
23639.9	44	10	54971.7	99	45	111437.1	70	80
28290.2	58	15	60267.8	100	50	128391.0	58	85
32594.3	70	20	66074.2	99	55	153647.5	44	90
36847.1	80	25	72492.9	97	60	200267.1	26	95
41111.1	87	30	79826.0	93	65			
45501.6	93	35	88351.2	87	70			

Şekil 5. 4 Yoğunluğa göre tanecik boyutu analizi (Numune no: 5)

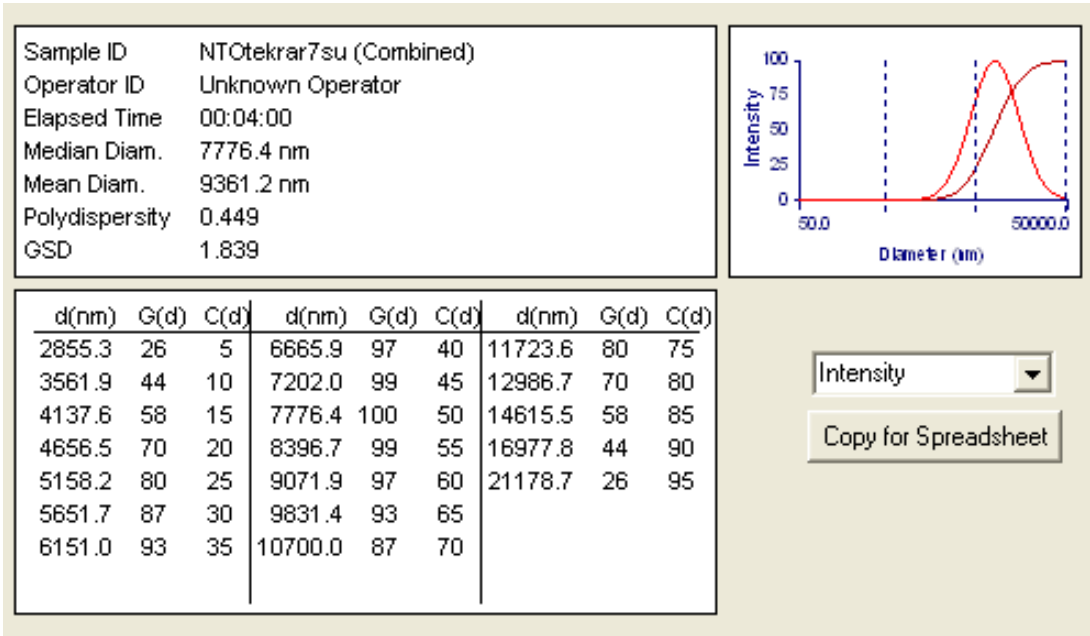
Numune kabında bulunan taneciklerin boyut analizi yoğunluğa göre hesaplandığında alınan sonuçlar yukarıdaki gibidir ve tanecik boyutu ortalama olarak 60000 nm civarında hesaplanmaktadır.

Sayıya göre yapılan değerlendirmeye göre ise ortalama olarak ölçülen tanecik boyunun 3430 nm kadar olduğu aşağıdaki ikinci grafikte görülmektedir. Bu iki farklı değer aslında numunemizin homojen olmadığına yani farklı büyüklükte NTO parçacıklarının bulunduğuna işaret etmektedir.

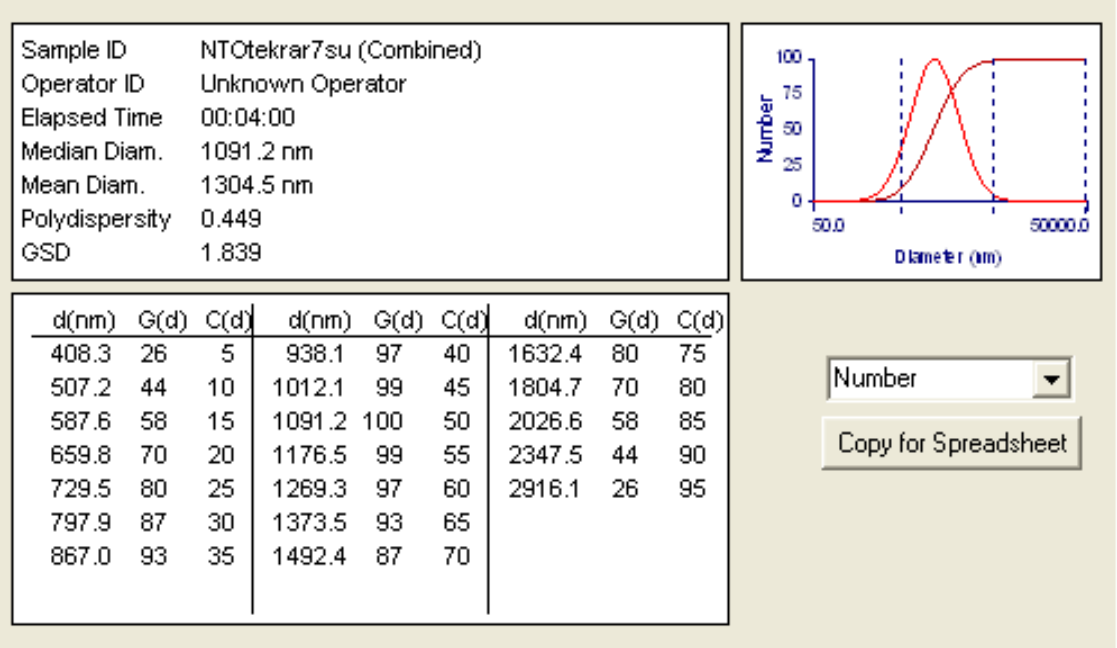


Şekil 5. 5 Sayıya göre tanecik boyutu analizi (Numune no: 5)

Diğer bir NTO numunesinden elde edilen tane boyutu analiz sonuçları aşağıda görüldüğü gibidir. Ortalama 7766 nm (yoğunluğa göre) ve 1091 nm (sayıya göre) gibi daha küçük partiküllerin numune kabında yer aldığı tespit edilmiştir.



Şekil 5. 6 Yoğunluğa göre tanecik boyutu analizi (Numune no: 7)

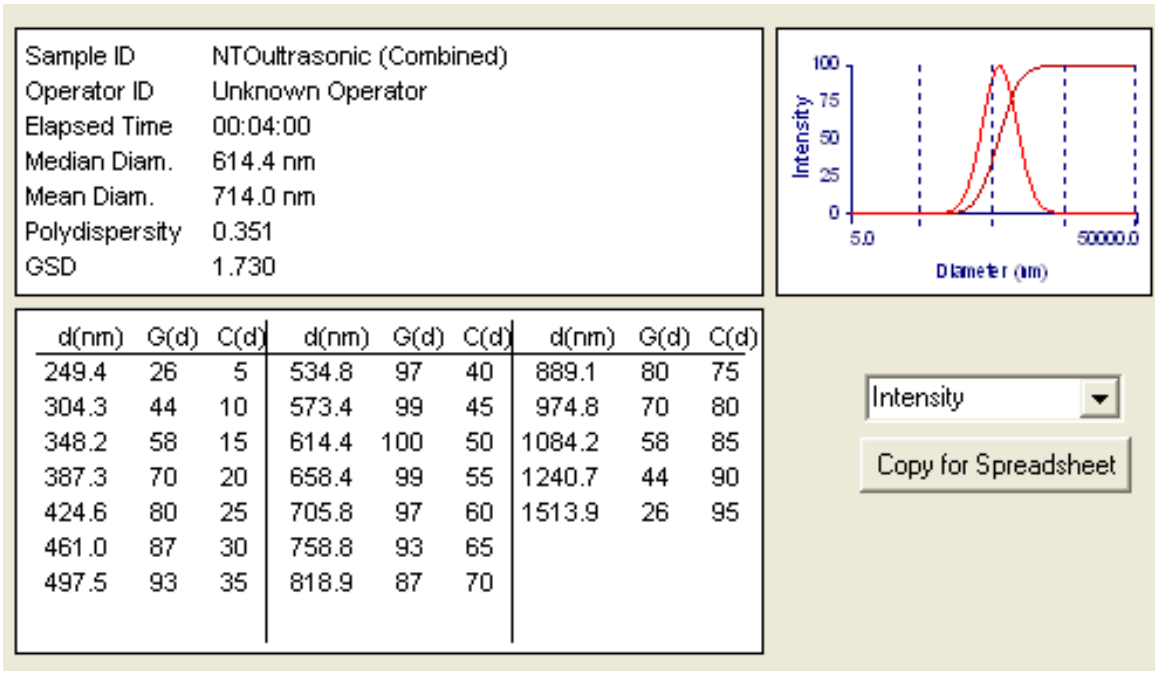


Sample ID	NTOtekrar7su (Combined)
Operator ID	Unknown Operator
Elapsed Time	00:04:00
Median Diam.	1091.2 nm
Mean Diam.	1304.5 nm
Polydispersity	0.449
GSD	1.839

d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
408.3	26	5	938.1	97	40	1632.4	80	75
507.2	44	10	1012.1	99	45	1804.7	70	80
587.6	58	15	1091.2	100	50	2026.6	58	85
659.8	70	20	1176.5	99	55	2347.5	44	90
729.5	80	25	1269.3	97	60	2916.1	26	95
797.9	87	30	1373.5	93	65			
867.0	93	35	1492.4	87	70			

Şekil 5. 7 Sayıya göre tanecik boyutu analizi (Numune no: 7)

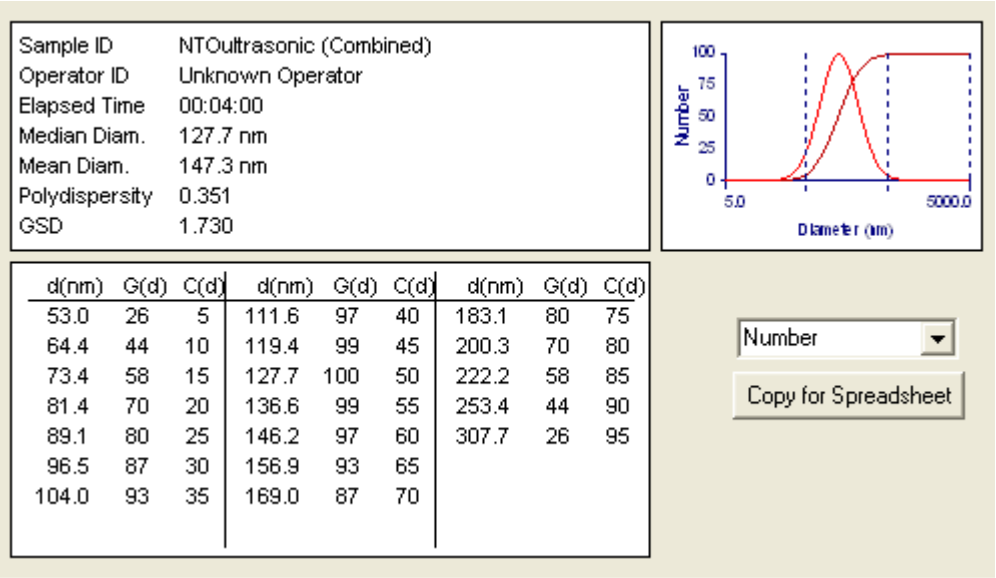
Partikül analizini gerçekleştirdiğimiz son numunemizi ultrasonik banyoda sudan yeniden kristallendirme işlemi ile hazırladık. Bu deneme ile daha küçük partikül boyutuna ulaşmayı hedefliyorduk ve aldığımız veriler ile bu beklenti teyit edildi. Yoğunluğa göre 614 nm ve sayıya göre 127 nm ortalama tanecik boyutu ölçüldü.



Sample ID	NTOultrasonic (Combined)
Operator ID	Unknown Operator
Elapsed Time	00:04:00
Median Diam.	614.4 nm
Mean Diam.	714.0 nm
Polydispersity	0.351
GSD	1.730

d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
249.4	26	5	534.8	97	40	889.1	80	75
304.3	44	10	573.4	99	45	974.8	70	80
348.2	58	15	614.4	100	50	1084.2	58	85
387.3	70	20	658.4	99	55	1240.7	44	90
424.6	80	25	705.8	97	60	1513.9	26	95
461.0	87	30	758.8	93	65			
497.5	93	35	818.9	87	70			

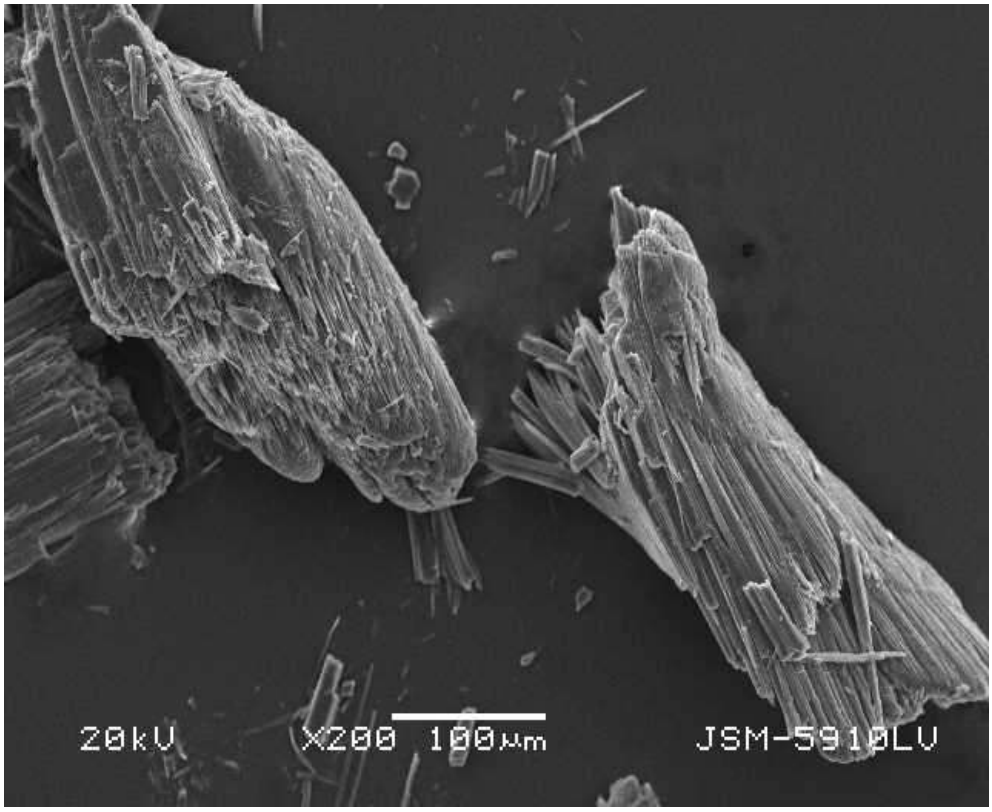
Şekil 5. 8 Yoğunluğa göre tanecik boyutu analizi (Ultrasonik banyoda kristallendirme)



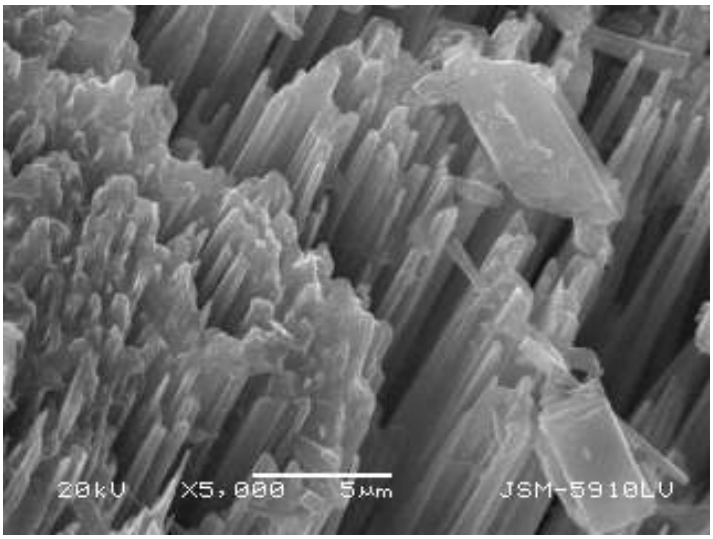
Şekil 5. 9 Sayıya göre tanecik boyutu analizi (Ultrasonik banyoda kristallendirme)

5.3.1.3 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile elde edilen veriler

5 mikron ölçekli skalada yapının nano lifi yapıda olduğu açıkça görülmektedir. Yapı tek fazdan saf bir şekilde sentezlenmiştir.



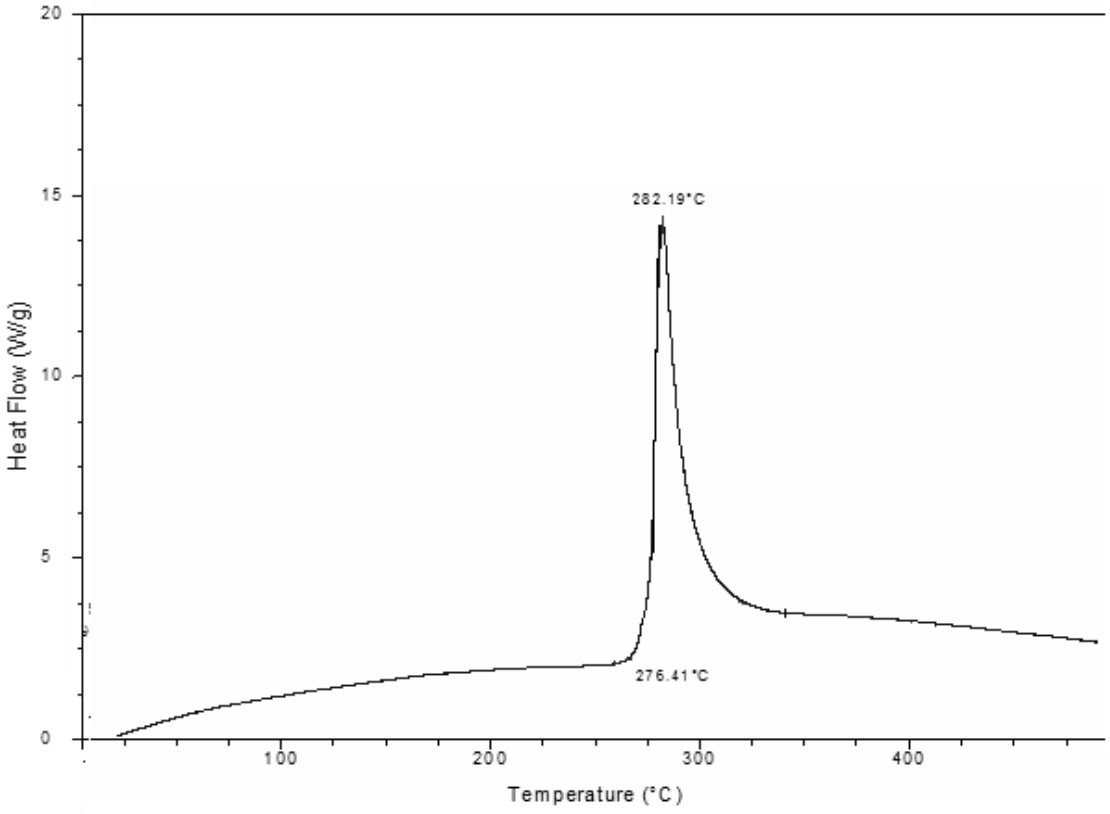
Şekil 5. 10 Nano lif yapıda sentezlenen NTO toz numunenin X200 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 5. 11 Nano lif yapıda sentezlenen NTO toz numunenin X5000 büyütmedeki SEM görüntüsü

5.3.1.4 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ile Bozunma Sıcaklığı Tayini

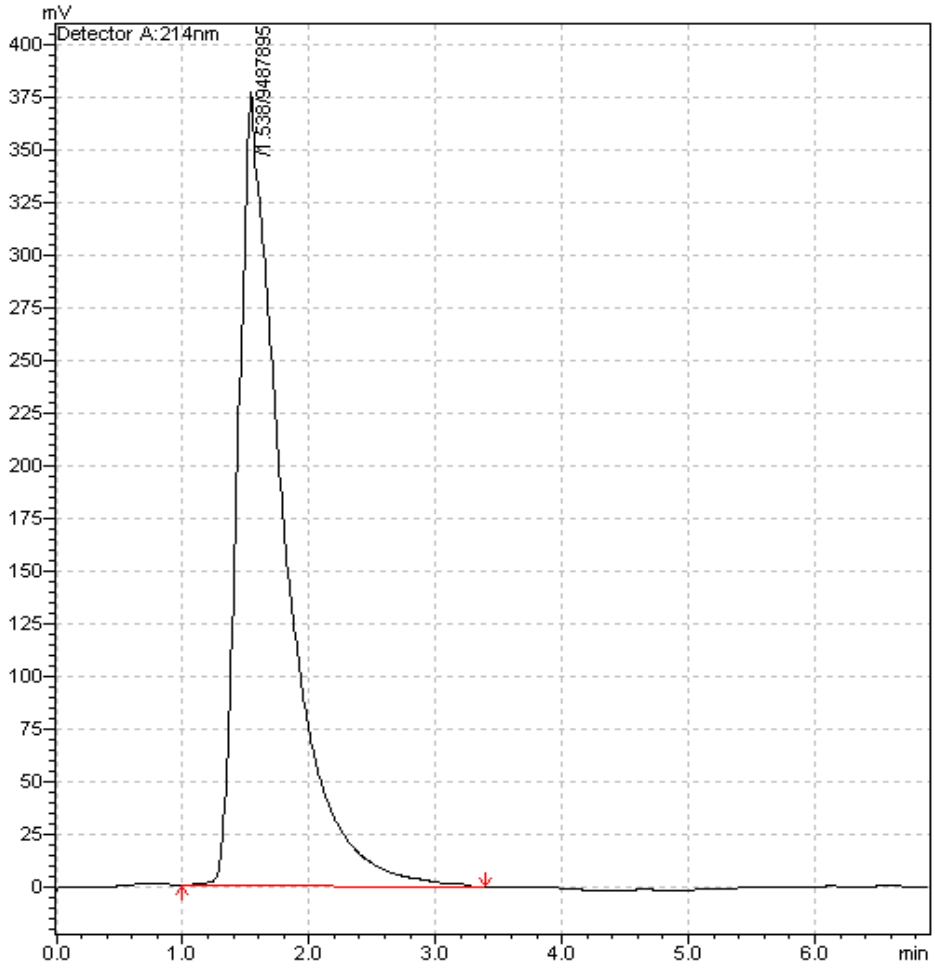
Bozunma sıcaklığı 276,41 ºC' de başlayıp en son 282,19 ºC' ye kadar çıkmaktadır. Bu sonuçlar literatür verileri ile uyum göstermektedir.



Şekil 5. 12 Bozunma sıcaklığı analizi

5.3.1.5 Saflık Tayini

Sentezlediğimiz NTO'nun saflığını tespit etmek amacıyla, HPLC analizi ve uçucu madde tayini uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Stanag 4543'de tanımlanan yöntemlere göre HPLC analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. 13 HPLC ile saflık tayini

Yapılan HPLC çalışmaları sonucunda %99 saflıkta ürün elde edildiği görülmüştür.

5.3.1.6 Uçucu Madde Tayini

Sentezini gerçekleştirdiğimiz NTO numunesinden belli miktarlarda 4 tartım alıp 103 °C'de etüvde 2 saat boyunca bekletildi. 2 saatin sonunda tekrar tartım alınarak yüzdesel olarak madde kaybı hesaplandı.

% Uçucu Madde = 0,0198

Bu değer Stanag 4543 da belirtilen 0,1'den küçük olma şartını sağlamaktadır.

5.3.2 Karışımların hazırlanması

Karışımların hazırlanması işlemleri patlama riskinin azaltılması amacıyla Glove-Box içeresinde yani inert ortamda gerçekleştirilmiştir. Karışımı oluşturan maddeler öncelikle Glove-Box'ın malzeme tepsisine yerleştirilir. Glove-Box'un içerisindeki hava tamamen boşaltılır ve azot gazı ile tamamen doldurulur. Bu işlem 3 kez tekrarlandıktan sonra tartım işlemlerine başlanabilir. İlk olarak TNT eppendorf tüpünde tartılarak thermomixerde 100°C'ye kadar ısıtılır. Eriyen TNT içerisine sırasıyla NTO ve indramic-800 wax tabloda belirtilen oranlarda ilave edilir. Karışımın thermomixerde tekrar eriyerek karışması sağlanır. Tanecik boyutu 325 mesh olan alüminyum belirli miktarda ilave edilerek thermomixerde karıştırmaya devam edilir. Son olarak ependorf tüpü soğutucu kabına alınarak eriyiğin oda sıcaklığında donması sağlanır. Donmuş olan karışım ependorf tüpünden çıkarılarak mermer havanda toz haline getirilir. Böylece istenen miktarda karışım hazırlamak için birden fazla deneme yapılıp, toz haline getirildikten sonra ayrı bir şişede toplanır.

Çizelge 5. 1 Hazırlanan patlayıcı karışımında kullanılan malzemelerin yüzde oranları

Numune No.	NTO (%)	TNT (%)	325 mesh, Al (%)	Inramic-800 Wax (%)
1	40	40	10	10
2	32	48	12	8

5.3.3 Darbe hassasiyetinin ölçülmesi

Darbe hassasiyeti testi Nato askeri standart anlaşmalarından Stanag 4489 başlığı altında anlatılmaktadır. Ülkemizde Nato standartlarına uygun analiz yapabilecek imkânlara sahip, akredite olmuş tek laboratuvar TÜBİTAK SAGE'den yer almaktadır. Yıldız Teknik Üniversitesi bünyesinde hazırlanan karışımlar darbe hassasiyeti ölçümü için TÜBİTAK SAGE'ye gönderilmiştir.

Elde edilen sonuçlarla ilgili bazı tanımlar ve testin uygulanışı şu şekildedir:

%50 Noktası: Enerjik malzemenin %50 olasılıkla pozistif reaksiyon verdiği enerji noktası.

Pozitif Reaksiyon: Enerjik malzemeye darbe uygulandığında patlama, alev, duman ya da çelik parçalarda reaksiyona bağlı kalıntı görülmesi durumu. Numune test sonrasında gözlemlendiğinde numunede bir renk değişimi var ve numune üzerinde boşluklar varsa bu durumuda reaksiyon pozitiftir.

Negatif Reaksiyon: Enerjik malzemeye darbe uygulandığında malzemenin herhangi bir kimyasal değişim göstermemesi durumu. Numune test sonrasında gözlemlendiğinde numunede bir renk değişimi yok fakat numune üzerinde boşluklar varsa bu durumda reaksiyon negatiftir. Renk değişimi olup olmadığı konusunda bir endişe duyulduğu takdirde sonuç negatif reaksiyon olarak tanımlanır.

Logaritmik Aralık: Birbirini izleyen iki düşürme yüksekliğinin ayrı ayrı logaritmaları hesaplandığında iki logaritmik değer arasındaki fark.

Rulman Silindiri: Darbe hassasiyeti testinde kullanılan ve rulman zarfının içine giren silindirik çelik parça.

Rulman Zarfı: Darbe hassasiyeti testinde kullanılan ver rulman silindirine yataklık yapan çelik parça.

Referans Belge: Stanag 4489 Ed. 1 Annex-C (BAM Darbe Hassasiyeyi Test Cihazı)

Çizelge 5.1'de gösterilen karışım numunelerine sırasıyla uygulama yapılmıştır. Testin başlanacağı orta noktanın bulunması için 4 adet onar setlik deneme yapılır. Sonuçlar Tablolar halinde gösterilmiştir.

Çizelge 5. 2 BAM darbe hassasiyeti başlangıç noktası belirlenmesi (Numune 1)

Deneme -1										
H(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
44,7										
50,1										
56,2						O				
63,1					X		O			
70,8				X				O		X
79,4	O		X						X	
89,1		X								
100										

Deneme -2										
H(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
44,7										
50,1										
56,2										
63,1										O
70,8	O								X	
79,4		O		O				X		
89,1			X		O		X			
100						X				
Deneme -3										
H(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
44,7										O
50,1									X	
56,2								X		
63,1							X			
70,8		O				X				
79,4	X		O		X					
89,1				X						
100										
Deneme -4										
H(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
44,7										
50,1									O	
56,2								X		O
63,1	O						X			
70,8		O		O		X				
79,4			X		X					
89,1										
100										

Denemeler sonunda orta nokta 63,1 cm olarak bulunmuş ve bu noktadan başlanarak 30 adet atış gerçekleştirilmiştir. Bruceton yöntemiyle elde edilen test sonuçları Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5. 3 Bruceton Metodu Test sonuçları (Numune 1)

H_{50}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
44,7																														
50,1					O		O														O		O							
56,2		O		X		X		O						O						X		X		O						X
63,1	X		X						O				X		O				X						O		O		X	
70,8										O		X				O		X							X		X			
79,4											X						X													
89,1																														
100																														

30 deneme sonunda elde edilen veriler değerlendirilerek standart sapma ve orta noktanın bulunmasında kullanılacak olan A ve B değerleri hesaplanmıştır. Bruceton hesap tablosu aşağıdaki tabloda verilmiştir. A:18, B:38, N:14, C:1,7 olarak bulunmuştur. Logaritmik aralık (D): 0,05 sabit değeri kullanılmıştır.

Çizelge 5. 4 Bruceton Metodu Hesap Tablosu

Uygulanan yükseklik, cm	**X sayısı (pozitif reaksiyon)**	**O sayısı (negatif reaksiyon)**	**i**	**in**	**i^2n**
50,1	0	4	0	0	0
56,2	5	4	1	4	4
63,1	5	4	2	8	16
70,8	4	2	3	6	18
79,4	2	0	4	0	0
Toplam	16	14		18	38
				A	B

M=C+D [A/N + 1/2] ve S=1,629 D [((NB-A^2)/N^2)+0,029] formüllerinde kullanılarak %50 pozitif reaksiyon görülen ortalama düşürme yüksekliği logaritması (M) ve standart sapma (S) hesaplanmıştır.

M, (H_{50})=61,6 cm (30,8 J)

S (Standart sapma)=1,2 cm (0,6 J)

S/D=1.77

1 numaralı numuneye ait hesaplanan bu değer STANAG 4489 Ed. 1'de belirtilen 0.5≤ S/D ≤2.0 kriterini sağlamaktadır.

Çizelge 5. 5 BAM darbe hassasiyeti başlangıç noktası belirlenmesi (Numune 2)

Deneme -1										
H(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
44,7								O		
50,1			O		O		X		O	
56,2		X		X		X				O
63,1	X									
70,8										
79,4										
89,1										
100										
Deneme -2										
H(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
44,7										
50,1										
56,2	O		O		O				O	
63,1		X		X		O		X		X
70,8							X			
79,4										
89,1										
100										

Deneme -3										
H(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
44,7										
50,1										
56,2										
63,1	O		O		O					
70,8		X		X		O				X
79,4							O		X	
89,1								X		
100										
Deneme -4										
H(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
44,7										
50,1										
56,2										
63,1	O		O		O		O			
70,8		X		X		X		O		X
79,4									X	
89,1										
100										

Denemeler sonunda orta nokta 70,8 cm olarak bulunmuş ve bu noktadan başlanarak 30 adet atış gerçekleştirilmiştir. Bruceton yöntemiyle elde edilen test sonuçları Tablo 25'te gösterilmiştir.

Çizelge 5. 6 Bruceton Metodu Test sonuçları (Numune 2)

H_{50}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
44,7																														
50,1																														
56,2					O		O																							
63,1				X		X		O						O																
70,8	O		X						O		O		X		O						O		O							
79,4		X								X		X				O		O		X		X		O		O		O		X
89,1																	X		X						X		X		X	
100																														

30 deneme sonunda elde edilen veriler değerlendirilerek standart sapma ve orta noktanın bulunmasında kullanılacak olan A ve B değerleri hesaplanmıştır. Bruceton hesap tablosu aşağıdaki tabloda verilmiştir. A:44, B:144, N:15, C:1,75 olarak bulunmuştur. Logaritmik aralık (D): 0,05 sabit değeri kullanılmıştır.

Çizelge 5. 7 Bruceton Metodu Hesap Tablosu

Uygulanan yükseklik, cm	**X sayısı (pozitif reaksiyon)**	**O sayısı (negatif reaksiyon)**	**i**	**in**	**i^2n**
56,2	0	2	0	0	0
63,1	2	2	1	2	2
70,8	2	6	2	4	8
79,4	6	5	3	18	54
89,1	5	0	4	20	80
Toplam				44	144
				A	B

M=C+D [A/N -1/2] ve S=1,620 D [((NB-A^2)/N^2)+0,029] formüllerinde kullanılarak %50 pozitif reaksiyon görülen ortalama düşürme yüksekliği logaritması (M) ve standart sapma (S) hesaplanmıştır.

M, (H_{50})=74,4 cm (37,2 J)

S (Standart sapma)=1,2 cm (0,6 J)

S/D=1.66

2 numaralı numuneye ait hesaplanan bu değer STANAG 4489 Ed. 1'de belirtilen 0.5≤ S/D ≤2.0 kriterini sağlamaktadır.

%50 pozitif reaksiyonun görüldüğü düşme yüksekliği (metre cinsinden) ve standart sapma (metre cinsinden) ayrı ayrı olarak kullanılan düşme ağırlığının kütlesi (5 kilogram kullanılmıştır) ve yerçekimi sabitiyle çarpılır. Yer çekimi sabiti basitlik olması için 10 m/s^2 kabul edilir. Elde edilen sonuçlar Joule cinsinden örneğe ait %50 pozitif reaksiyona neden olan darbe enerjisi ve standart sapmayı ifade etmektedir. Saf TNT için bu değer tipik olarak 30 Joule'dür. Hazırlanan numunlerle darbeye karşı duyarlılık konusunda saf TNT'den daha üstün bir patlayıcı karışımı elde edildiği kesindir. %32 NTO, %48 TNT, %12 Alüminyum ve %8 Indramic-800 wax sistemi içeren 2 numaralı numunede karışım oranlarının belirlenmesinde Duyarsız Patlayıcılar sınıfına dâhil Amerika menşeli özel bir patlayıcı türü olan AFX-645 sistemi temel alınmıştır.

5.3.4 4-nitroftalonitril'in duyarsızlık üzerine etkisinin incelenmesi

4-nitroftalonitrilin TNT'nin duyarsızlaştırılmasına yapacağı katkı incelenmiştir.

Çizelge 5. 8 4-nitroftalonitril ile hazırlanan karışımın oranları

Numune No.	NTO (%)	TNT (%)	325 mesh, Al (%)	Inramic-800 Wax (%)	4-nitroftalonitril (%)
1	32	48	6	8	6

Çizelge 5. 9 BAM darbe hassasiyeti başlangıç noktası belirlenmesi (10 kg ağırlık ile)

Deneme -1										
H(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
28,2										
31,6	O		O		O					
35,5		X		X		O				
39,8							O			
44,7								O		O
50,1									X	
56,2										
Deneme -2										
H(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31,6										
35,5				O						
39,8	O		X		O				O	
44,7		X				O		X		X
50,1							X			
56,2										
63,1										
70,8										

Denemeler sonunda orta nokta 39,8 cm olarak bulunmuş ve bu noktadan başlanarak 30 adet atış gerçekleştirilmiştir. Bruceton yöntemiyle elde edilen test sonuçları Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5. 10 Bruceton Metodu Test sonuçları

H_{50}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31,6																														
35,5				O								O								O		O							O
39,8	O		X		O				O		X		O						X		X		O		O				X	
44,7		X				O		X		X				O		O		X						X		O		X		
50,1							X								X		X										X			

30 deneme sonunda elde edilen veriler değerlendirilerek standart sapma ve orta noktanın bulunmasında kullanılacak olan A ve B değerleri hesaplanmıştır. Bruceton hesap tablosu aşağıdaki tabloda verilmiştir. A:14, B:22, N:15, C:1,55 olarak bulunmuştur. Logaritmik aralık (D): 0,05 sabit değeri kullanılmıştır.

Çizelge 5. 11 Bruceton Metodu Hesap Tablosu

Uygulanan yükseklik, cm	**X sayısı (pozitif reaksiyon)**	**O sayısı (negatif reaksiyon)**	**i**	**in**	**i^2n**
35,5	0	5	0	0	0
39,8	5	6	1	6	6
44,7	6	4	2	8	16
50,1	4	0	3	0	0
Toplam	15	15		14	22
				A	B

M=C+D [A/N + 1/2] ve S=1,629 D [((NB-A^2)/N^2)+0,029] formüllerinde kullanılarak %50 pozitif reaksiyon görülen ortalama düşürme yüksekliği logaritması (M) ve standart sapma (S) hesaplanmıştır.

M, (H_{50})=41,8 cm (41,8 J)

S (Standart sapma)=1,1 cm (1,1 J)

S/D=1.01

1 numaralı numuneye ait hesaplanan bu değer STANAG 4489 Ed. 1'de belirtilen 0.5≤ S/D ≤2.0 kriterini sağlamaktadır.

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

NTO temelinde hazırlanan patlayıcı formülasyonları duyarsız mühimmat gerekliliklerini ve operasyonel ihtiyaçları karşılayabilen karışımlar olmalarından ötürü potansiyel bir seçenektir. Özellikle eritip dökülen NTO/TNT temelinde hazırlanan karışımlar DM tanımıyla uyumluluk gösterirler. Bu çalışmada TNT'nin NTO ve diğer katkı maddeleriyle hazırlanan karışımlarının duyarsızlıkları incelenmiştir. 4-nitroftanitril ile hazırladığımız karışım ve sonrasında gerçekleştirdiğimiz darbe hassasiyeti testi göstermektedir ki 4-nitroftalonitril ile TNT'nin duyarsızlaştırılmasına katkı sağlanabilmektedir. Çalışmalar laboratuvar ölçeğinde sürdürüldüğünden NTO/TNT patlayıcılarının harp başlıklarına yüksek kalite dolumlarının geliştirilmesi mevcut TNT temelli patlayıcılara alternatif olabilmeleri için son derece gereklidir.

KAYNAKLAR

[1] Sikder, A. K ve Sikder, N., (2004). "A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications", Journal of Hazardous Materials, A112:1-15

[2] Smith, M.W. ve Cliff, M.D., (1999). "NTO Based Explosive Formulations: A Technology Review".DSTO-TR-0796, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Fishermans Bend

[3] Akhavan, J., (2004). The Chemistry of Explosive, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, UK

[4] Spear, R.J., Louey, C.N. ve Wolfson, M.G, (1989). "A Preliminary Assesment of NTO as an Insensitive High Explosive, MRL-TR-8918, Material Research Laboratory, Melbourne, Australia.

[5] Lee, K.-Y., Chapman, L.B. ve Coburn, M.D., (1987). "3-nitro-1,2,4-triazole-5-one, A Less Sensitive Explosive, Journal of Energetic Materials, 5:27-33

[6] Sorescu, D.C., Sutton, T.R.L., Thompson, D.L.,Beardall, D. ve Wight, C.A., (1999). "Theoretical and experimental studies of the structure and vibrational spectra of NTO", Journal of Molecular Structure, 384 (2-3):87-89

[7] Langlet, A., (1990). 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) A New Explosive with High Performance and Low Sensitivity. FOA Report C 20789-2.3, National Defence Research Establishment, Stockholm, Sweden.

[8] United States Statutory Invention Registration H990, (1991). Recrystallisation of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one from Dimethylsulfoxide and Methylene Chloride, Kayser, E.G.

[9] Lee, K.Y. ve Gilardi, R., (1992). NTO polymorphs. Materials Research Society Symposium, 296 (Structure and Properties of Energetic Materials), Massachusetts, USA, 30th November-2nd Decembe, Ed: Liebenberg, D.H., Armstrong, R.W. ve Gilman, J.J., Materials Research Society, Pennsylvania, USA, 237-242.

[10] Harris, N.J. ve Lammertsma, K., (1996). “Tautomerism, Ionisation, and Bond Dissociations of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazolone, Journal of American Chemical Society, 118(34):8048-8055.

[11] Le Champion, L., Adeline, M.T. ve Ouzzani, J., (1997). “Seperation of NTO Related 1,2,4-Triazol-3-one Derivatives by a High Performance Liquid Chramatography and Capillary electrophoresis”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 22:233-237

[12] Oehrle, S.A., (1997). “Analysis of . 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) in Explosive Mixtures by Capillary Electrophoresis”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 22:1-3

[13] Chapman, L.B., (1989). NTO Development at Los Alamos, Symposium (International) on Detonation, 9th, Vol I, Oregon, USA, 28th August-1st September, 401-405

[14] Lee, K.-Y. ve Stinecipher, M.M., (1989). “Synthesis and Initial Characterisation of Amine Salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one”. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 14:241-244

[15] Jiarong, L., boren, C., yuxiang, O. ve Neijue, Z., (1991). “Crystal Structure of Ammonium 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onate”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 16:145-146

[16] Cheng-Wei, C., Yeong-Ming, W.,Te-Chuan, C. ve Cheng, C., (1997). “AM! Study of Ammonium 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-onate (ANTO)”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 22:240-241

[17] Singh, G., Kapoor, I.P.S, Mannan, S.M. ve Tiwari, S.K., (1998). “Studies on energetic Compounds. Part 6. Synthesis of Ring-Substituted Arylammonium Salts of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO)”, Journal of EnergeticMaterials, 16:31-43

[18] Fogelzang, A.E., Sinditskii, V.P., Egorshev, V.Y., Serushkin, V.V ve Kolesov, V.I., (1994). Combustion of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one and Its Salts, Zel’Dovich Memorial International Conference on Combustion, Detonation, Shockwave Proceedings, Moskow, Russia, 12-17th September, Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, Russia, 129-132

[19] Lee, K.-Y., Chapman, L.B. ve Coburn, M.D., (1987). “3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, A Less Sensitive Explosive”, Journal of Energetic Materials, 5:27-33

[20] Yin, C.-M., Liu, Z.-R., Shao, Y.-H. ve Kong, Y.-H., (1995). “Measurement of the eutectic Composition and Temperature of Energetic Materials. Part 2. The HX-Phase Diagram of Ternary systems, Thermochimica Acta, 250:77-83

[21] Yi, X., Rongzu, H, Chaoqing, Y., Guofu, F. ve Jihua, Z., (1992). "Studies on the Critical Temperature of Thermal Explosion for 3-Nitro-l,2,4-triazol-5-one (NTO) and its Salts", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 17: 298-302

[22] Meng, Z. ve Hu, R., (1995). "Standard Enthalpy of Formation of Metal (K, Ba, Li, Ca, Gd, Pb, Cu and Zn) Salts of NTO", Journal of Thermal Analysis, 45: 79-86

[23] Redman, L.D. ve Spear, R.J., (1989). An Evaluation of Metal Salts of 3-Nitrol,2,4-triazol 5-one (NTO) as Potential Primary Explosives, Materials Research Laboratory, Melbourne, Australia

[24] Tonglai, Z., Rongzu, H. ve Fuping, L., (1995). reparations, Characterisations and Thermal Decomposition Mechanisms of Metal Salts of 3-Nitro-l,2,4-triazol-5-one, Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives, 3rd, Beijing, China, Ed: Yuxiang, O., China Ordnance Society, 303-306.

[25] Huang, C-C. ve Wu, T.-S., (1994). "A Simple Method for Estimating the Autoignition Temperature of Solid Energetic Materials With a Single Non Isothermal DSC or DTA Curve", Thermochimica Acta, 239: 105-114.

[26] Becuwe, A. ve Delclos, A., (1993). " Low-Sensitivity Explosive Compounds for Low Vulnerability Warheads", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 18: 1-10

[27] Volk, F. ve Bathelt, H, (1997)."Influence of Energetic Materials on the EnergyOutput of Gun Propellants", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 22:120-124

[28] Williams, G.K. ve Brill, T.B., (1995). "Thermal Decomposition of Energetic Materials. 68. Decomposition and Sublimation Kinetics of NTO and Evaluation of Prior Kinetic Data", Journal of Physical Chemistry, 99 (33): 12536-12539

[29] Prabhakaran, K.V., Naidu, S.R. ve Kurian, E.M., (1994). "XRD, Spectroscopic and Thermal Analysis Studies on 3-Nitro-l,2,4-triazol-5-one (NTO)", Thermochimica Acta, 241: 199-212

[30] Yi, X., Rongzu, H, Xiayun, F. ve Chunhua, Z., (1991). "Thermal Behaviour of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one and its Salts", Thermochimica Acta, 189: 283-296

[31] Meredith, C, Russell, T.P., Mowrey, R.C. ve MacDonald, J.R., (1998). "Decomposition of 5-Nitro-2,4-dihydro-3H-l,2,4-triazol-3-one (NTO): Energetics Associated with Several Proposed Initiation Routes", Journal of Physical Chemistry A, 102 (2): 471-477.

[32] Ostmark, H., Bergman, H. ve Äqvist, G., (1993). "The Chemistry of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO): Thermal Decomposition", Thermochimica Acta, 213: 165-175

[33] Oxley, J.C, Smith, J.L., Rogers, E. ve Dong, X.X., (1997). ”NTO Decomposition Products Tracked with ^{15}N Labels”, Journal of Physical Chemistry A, 101 (19): 3531-3536.

[34] Fan, L., Dass, C. ve Burkey, T.J., (1995). “Synthesis and Thermal Decomposition of ^{15}N-Labelled NTO”, Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals”, 38 (1): 87-94

[35] Botcher, T.R., Beardall, D.J., Wight, CA., Fan, L. ve Burkey, T.J., (1996). “Thermal Decomposition Mechanism of NTO”, Journal of Physical Chemistry, 100 (21): 8802-8806

[36] Oxley, J.C, Smith, J.L., Zhou, Z-L. ve McKenney, R.L., (1995). “Thermal Decomposition Studies on NTO and NTO/TNT”, Journal of Physical Chemistry, 99 (25): 10383-10391.

[37] Menapace, J.A., Marlin, J.E., Bruss, D.R. ve Dascher, R.V., (1991). “Photochemical and Thermochemical Decomposition of 3-Nitro-l,2,4-triazol-5-one and Perdeuterio-3-Nitro-l,2,4-triazol-5-one in Neat and Mixed Systems”, Journal of Physical Chemistry, 95 (14): 5509-5517

[38] McMillan, D.F., Erlich, D.C., He, C, Becker, C.H. ve Shockey, D.A., (1997). “Fracture-Induced and Thermal Decomposition of NTO Using Laser Ionisation Mass Spectrometry”, Combustion and Flame, 111: 133-160

[39] Garland, N.L., Ladouceur, H.D. ve Nelson, H.H., (1997). “Laser-Induced Decomposition of NTO”, Journal of Physical Chemistry A, 101 (45): 8508-8512

[40] Pace, M.D., Fan, L. ve Burkey, T.J., (1995). Free Radicals From Photolysis of (NTO) 5-Nitro-2,4-Dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one, Studied by EPR Spin Trapping, Materials Research Society Symposium, 418 (Decomposition, Combustion, and Detonation Chemistry of Energetic Materials), Massachusetts, USA, 27-30th November, Derleyen: Brill, T.B., Russell, T.P., Tao, W.C. ve Wardle, R.B., Materials Research Society, Pennsylvania, USA, 127-133

[41] Pace, M.D., (1996). Photoreaction of C_{60} with NTO (5-Nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-One), Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, 3, Derleyen: Kadish, K.M. ve Ruoff, R.S., Electrochemical Society, New Jersey, USA, 223-227

[42] Williams, G.K., Palopoli, S.F. ve Brill, T.B., (1994). “Thermal Decomposition of Energetic Materials. 65. Conversion of Insensitive Explosives (NTO, ANTA) and Related Compounds to Polymeric Melon-Like Cyclic Azine Burn-Rate Suppressants”, Combustion and Flame, 98: 197-204.

[43] Beard, B.C. ve Sharma, J., (1993). “Early Decomposition Chemistry of NTO (3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one)”, Journal of Energetic Materials, 11: 325-344

[44] Marecek, P., Pokornä, J. ve Vävra, P., (1998). A Study of Some Insensitive Explosives, International Conference of ICT, 29th, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 30th June-3rd July, Fraunhofer-Institut Für Chemische Technologie, Berghausen, Bundesrepublik Deutschland, 52 (1) – 52 (5)

[45] Sanderson, A.J., (1994). A Programme and Data for the Characterisation of New Ingredients for Energetic Materials, The NIMIC Coordinated Characterisation Programme, Vol: 1.10, 57-62

[46] Sanderson, A.J., (1997). A Draft Sheet for 3-Nitro-l,2,4-triazol-5-one, The NIMIC Coordinated Characterisation Program

[47] Barnard, P.W., Fouche, F.C. ve Bezuidenhout, H.C., (1997). Less Sensitive TNT Based Formulations, Australasian Explosive Ordnance Symposium (Parari '97), 3rd, Canberra, Australia, 12-14th November.

[48] Fouche, F.C. ve van Schalkwyk, G.C., (1996). TNT-Based Insensitive Munitions, International Conference of ICT, 27th, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 25-28th June, Fraunhofer-Institut Für Chemische Technologie, Berghausen, Bundesrepublik Deutschland, 69(1)- 69(12)

[49] Ciller, J.A., Serna, F.J. ve Quintana, J.R., (1992). “Thermal Characterisation of Mixtures of Nitrotriazole with HMX and RDX”, Journal of Energetic Materials, 10: 251-265

[50] Mathieu, J., Personal Communication, Defence Technology and Procurement Agency, Switzerland, (1998), 28th May

[51] Doherty, R.M. ve Simpson, R.L., (1997). A Comparative Evaluation of Several Insensitive High Explosives, International Conference of ICT, 28th, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 24-27th June, Fraunhofer-Institut Für Chemische Technologie, Berghausen, Bundesrepublik Deutschland, 32 (1)-32(23)

[52] Dobratz, B.M., (1981). LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants, Lawrence Livermore National Laboratory, California, USA.

[53] Graham, K.J., Williams, E.M., Lynch, R.D., Floyd, T.G. ve Struck, S.R., (1994). Reducing the Sensitivity of High-Performance Warhead Fills, Insensitive Munitions Technology Symposium, Meeting #471, Virginia, USA, 6-9th June, American Defense Preparedness Association, 541-563

[54] Aubert, S.A., Corley, J.D. ve Glenn, J.G., (1993). Development of TNTO Composite Explosives, WL-TR-92-7073, Wright Laboratory, Eglin Air Force Base, Florida, USA

[55] Corley, J.D. ve Stewart, A.C., (1995). Fuzed Insensitive General Purpose Bomb Containing AFX-645 - Final Report, WL-TR-95-7019, Wright Laboratory, Eglin Air Force Base, Florida, USA

[56] Aubert, S.A., (1994). Characterisation of the Hydrodynamic Performance Properties of NTO and TNTO Composite Explosives, WL-TR-94-7037, Wright Laboratory, Eglin Air Force Base, Florida, USA

[57] Hammer Johansen, 0., Skjold, E., Kildal Samuelsen, K., Gjers0e, R., Mathieu, J., Berger, B., Mäder, P. ve Bircher, H.R., (1997). Formulation of NTO Based Compositions, Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Event #854, Florida, USA, 6-9th October, National Defense Industrial Association

[58] Bircher, H.R., Mathieu, J., Berger, B., Mäder, P., Skjold, E., Kildal Samuelsen, K, Gjers0e, R. ve Hammer Johansen, 0., (1997). Vulnerability and Performance of NTO Based High Explosives, Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Event #854, Florida, USA, 6-9th October, National Defense Industrial Association

[59] United Nations. Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, (1990). Recommendations on the Transport of Dangerous Goods: Tests and Criteria, 2nd, United Nations, New York, USA

[60] Ross, D.S., Jayaweera, I.S., Su, M. ve Yao, D., (1996). Advanced Demilitarisation Technology - Disposal System for Laboratory Quantities of Waste Material, AL/EQ-TR-1996-0044, Armstrong Laboratory, Tyndall Air Force Base, Florida, USA

[61] Zeman, V. ve Zeman, S., (1997). Relationship Between the Electric Spark Sensitivity and Detonation Velocities of Some Polynitro Compounds, International Conference of ICT, 28th, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 24-27th June, Fraunhofer-Institut Für Chemische Technologie, Berghausen, Bundesrepublik Deutschland, 67(1)-67(10)

[62] Kamlet, M.J. ve Jacobs, S.J., (1968). “Chemistry of Detonations. 1. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C-H-N-O Explosives”, Journal of Chemical Physics, 48(1): 23-35

[63] Gimenez, P., Chabin, P., Mala, J. ve Spyckerelle, C, (1993). An Extensive Experimental Study of Pressed NTO, International Detonation Symposium, 10th, Massachusetts, USA, 12-16th July, Office of Naval Research, Virginia, USA, 276-283

[64] Chipen, G.I., Bokalder, R.P. ve Grinshtein, V.Y., (1966). “1,2,4-Triazol-3-one and its Nitro and Amino Derivatives”, Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2 (1): 110-116

[65] Rohe, T., Grünblatt, E. ve Eisenreich, N., (1996). Near Infrared-Transmission Spectroscopy on Propellants and Explosives, International Conference of ICT, 27th, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 25-28th June, Fraunhofer-Institut Für Chemische Technologie, Bundesrepublik Deutschland, 85(1)-85(10)

[66] Fan, L., (1995). A study of NTO (5-Nitro-2,4-dihydro-3H-l,2,4-triazol-3-one), Oxidation and Thermal Decomposition, PhD Thesis, University of Memphis, Tennessee, USA

[67] Franken, J., Hambir, S.A., Hare, D.E. ve Dlott, D.D., (1997). “Shock Waves in Molecular Solids: Ultrafast Vibrational Spectroscopy of the First Nanosecond”, Shock Waves, 7: 135-145

[68] Licht, H.H., Braun, S., Schäfer, M. ve Ritter, H., (1998). Nitrotriazole: Chemische Struktur und Explosive Eigenschaften, International Conference of ICT, 29th, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 30th June-3rd July, Fraunhofer-Institut Für Chemische Technologie, Berghausen, Bundesrepublik Deutschland, 47(1)-47(15)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Hasan Kutay YILDIZ

Doğum Tarihi ve Yeri :31.10.1986, Yozgat

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : hasankutay@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Anorganik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya	İstanbul Üniversitesi	2008
Lise	Fen	Vefa Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2011	Mustafa Nevzat İlaç San. A.Ş.	Üretim Vardiya Mühendisi

YAYINLARI

Makale

1. Yıldız, H. K., Eken Korkut, S., Koca, A., Şener, M. K., (2011). “3,4-Ethylenedioxythiophene substituted phthalocyanines”, Synthetic Metals, 161 (17–18): 1946-1952

Bildiri

1. Yıldız, H. K., Eken Korkut, S., Koca, A., Şener, M. K., (2011). Edot Sübstitüe Ftalosiyaninler, III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale

Proje

1. Tez öğrencisi, TNT’nin Duyarsızlaştırılması, Sanayi Tezleri projesi, 00502.STZ.2009-2, Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Ulvi Avcıata